# பௌதிக வேதியியல்

(முதல் புத்தகம்)

(பட்டப்படிப்புக்குரியது)

திரு. டி. சக்திவேலு

தமிழ் வெளியீட்டுக் கழகம்

தமிழக அரசு

தமிழ் வெளியீட்டுக் கழ

# பௌதிக வேதியியல்

(முதல் புத்தகம்)

(பட்டப்படிப்புக்குரியது)

ஆசிரியர்

**திரு. டி. சக்திவேலு**, எம்.ஏ.,

முதல்வர்,

எஸ். வெள்ளைச்சாமி நாடார் கல்லூரி,

நாகமலை, மதுரை.

தமிழ் வெளியீட்டுக் கழகம்

தமிழக அரசு

First Edition — December 1969

B.T.P. No. 217

© Bureau of Tamil Publications

PHYSICAL CHEMISTRY for B.Sc. (Book I)

T. SAKTHIVELU

**Net Price Rs. 4-00**

(No discount)

*Printed by :*

Giridhar Art Printers
17 & 19, Badrian Street,
Madras-1.

# அணிந்துரை

(திரு. இரா. நெடுஞ்செழியன், தமிழகக் கல்வி-சுகாதார அமைச்சர்)

தமிழைக் கல்லூரிக் கல்வி மொழியாக ஆக்கி எட்டு ஆண்டுகள் ஆகிவிட்டன. குறிப்பிட்ட சில கல்லூரிகளில் பி.ஏ., வகுப்பு மாணவர்கள் தங்கள் பாடங்கள் அனைத்தையும் தமிழிலேயே கற்றுவந்தனர். 1968ஆம் ஆண்டின் தொடக்கத்தில் புகுமுக வகுப்பிலும் (P.U.C.), 1969ஆம் ஆண்டிலிருந்து பட்டப் படிப்பு வகுப்புகளிலும் விஞ்ஞானப் பாடங்களையும் தமிழிலேயே கற்பிக்க ஏற்பாடு செய்துள்ளோம். தமிழிலேயே கற்பிப்போம் என முன்வந்துள்ள கல்லூரி ஆசிரியர்களின் ஊக்கம், பிற பல துறைகளிலும் தொண்டு செய்வோர் இதற்கெனத் தந்த உழைப்பு, தங்கள் சிறப்புத் துறைகளில் நூல்கள் எழுதித் தர முன்வந்த நூலாசிரியர்கள் தொண்டுணர்ச்சி இவற்றின் காரணமாக இத் திட்டம் நம்மிடையே மகிழ்ச்சியும் மன நிறைவும் தரத்தக்க வகையில் நடைபெற்றுவருகிறது. இவ் வகையில், கல்லூரிப் பேராசிரியர்கள் கலை, அறிவியல் பாடங்களை மாணவர்க்குத் தமிழிலேயே பயிற்றுவிப்பதற்குத் தேவையான பயிற்சியைப் பெறுவதற்கு மதுரைப் பல்கலைக் கழகம் ஆண்டுதோறும் எடுத்துவரும் பெருமுயற்சியைக் குறிப்பிட்டுச் சொல்லவேண்டும்.

பல துறைகளில் பணிபுரியும் பேராசிரியர்கள் எத்தனையோ நெருக்கடிகளுக்கிடையே குறுகிய காலத்தில் அரிய முறையில் நூல்கள் எழுதித் தந்துள்ளனர்.

வரலாறு, அரசியல், உளவியல், பொருளாதாரம், தத்துவம், புவியியல், கணிதம், பௌதிகம், வேதியியல், உயிரியல், வானியல், புள்ளியியல் ஆகிய எல்லாத் துறைகளிலும் தனி நூல்கள், மொழிபெயர்ப்பு நூல்கள் என்ற இரு வகையிலும் தமிழ் வெளியீட்டுக் கழகம் நூல்களை வெளியிட்டுவருகிறது.

இவற்றுள் ஒன்றான '**பௌதிக வேதியியல்-I**' என்ற இந்நூல் தமிழ் வெளியீட்டுக் கழகத்தின் 217ஆவது வெளியீடாகும். இதுவரை 252 நூல்கள் வெளிவந்துள்ளன.

உழைப்பின் வாரா உறுதிகள் இல்லை; ஆதலின், உழைத்து வெற்றி காண்போம். தமிழைப் பயிலும் மாணவர்கள் உலக மாணவர்களிடையே சிறந்த இடம் பெறவேண்டும்; அதுவே தமிழன்னையின் குறிக்கோளுமாகும். தமிழ்நாட்டுப் பல்கலைக் கழகங்களின் பலவகை உதவிகளுக்கும் ஒத்துழைப்புக்கும் நம் மனம் கலந்த நன்றி உரித்தாகுக.

**இரா. நெடுஞ்செழியன்**

# பொருளடக்கம்


| | | பக்கம் |
|---|---|---|
| | அறிமுகம் ... | 1 |
| 1. | வேதிவினை விதிகள்—அணுக்கொள்கை (Laws of Chemical Combination—Atomic Theory) ... | 3 |
| 2. | அவாகாட்ரோ கொள்கை—மூலக்கூறெடை எண்கள்—சமான எடை எண்கள்-அணு எடை எண்கள் (Avogadros Hypothesis—Molecular Weights—Equivalent Weights and Atomic Weights) ... | 16 |
| 3. | வாயுக்கள் (Gases) ... | 43 |
| 4. | திரவநிலை (Liquid state) ... | 100 |
| 5. | கரைசல்கள் (Solutions) ... | 111 |
| 6. | வேதிச் சமநிலை (Chemical Equilibrium) ... | 168 |
| 7. | மின் வேதியியல்-I (Electrochemistry-I) ... | 188 |
| 8. | மின் வேதியியல்-II (Electrochemistry-II) ... | 223 |

# பௌதிக வேதியியல்

(முதல் புத்தகம்)

# அறிமுகம்

பொருள்களின் பௌதிக குணங்களையும், அவைகளின் அமைப்புகளையும், மற்றும் வேதிமாற்ற விதிகளையும், அவற்றை விளக்கும் கொள்கைகளையும் பற்றி விரிவாக எடுத்துரைக்கும் வேதியியல் பிரிவிற்குப் பௌதிக வேதியியல் எனப் பெயர். திண்மப்பொருள், திரவப்பொருள், வாயுப்பொருள் ஆகிய மூவகைப் பொருள்களையும், கரைசல்கள், கூழ்ப் பொருள்கள் (Colloids) ஆகியவைகளையும் ஆராய்ந்து, அவைகளின் குணங்களை வரிசைப்படுத்தி, அவைகளுக்கு நிலையான கொள்கைகளை வகுப்பது பௌதிக வேதியியலின் முதல் குறிக்கோளாகும். அடுத்துப் பௌதிக மாற்றம், வேதிமாற்றம் முதலிய மாற்றங்களில் வெளிப்படும் ஆற்றல், அவைகளின் அளவு, வேகம் முதலியவைகளைப் பற்றியும், அவைகளைக் கட்டுப் படுத்தும் காரணங்களைப் பற்றியும் அளந்து மதிப்பிடத்தக்க முறையில் எடுத்துரைப்பது இரண்டாவது குறிக்கோளாகும். இத் தருணத்தில், பொருளின் வெப்பநிலை, அழுத்த நிலை, அடர்வு நிலை ஆகிய நிலைகளில் ஏற்படும் மாற்றங்களைத் தவிர, மின் ஆற்றலையோ அல்லது ஒளி ஆற்றலையோ பொருளுடன் சேர்ப்பதால் உண்டாகும் விளைவுகளையும் நினைவிலிருத்த வேண்டும். இறுதியாக, பொருளின் தன்மை, அமைப்பு ஆகியவற்றை அறிய அப்பொருளையே நன்றாகத் துருவி ஆராய வேண்டும். பொருளின் அடிப்படைத் துகள்களின் பண்புகளைக் கொண்டு, பொருளின் பௌதிக, வேதிக் குணங்களைத் தீர்மானிக்கவேண்டியிருக்கிறது.

மேற்கூறிய குறிக்கோளை அடையும் பொருட்டுப் பௌதிக வேதியியலில் அனேக சோதனைகளின் முடிவுகளைப் பெருமளவில் நம்பவேண்டியிருக்கிறது. ஆகையால், இப்பகுதியில் சோதனைச் சாலை முறைகள் முக்கியமான பங்கு பெறுகின்றன. மற்றும் கணிதம், பௌதிகம் போன்ற பிற அறிவியல் துறைகளிலிருந்தும் விதிகளையும் முறைகளையும் பயன்படுத்த வேண்டியிருக்கிறது. உண்மையைச் சொன்னால், பௌதிக வேதியியலில் குறுக்கிடும் சிக்கல்களைத் தீர்ப்பதற்குக் கணிதமும் பௌதிகமும் இன்றி யமையாதவையாகிவிடுகின்றன. தக்க சாதனங்கள் கிடைத்த வுடன், முன்சொன்ன குறிக்கோளை அடைவதற்கு, பௌதிக

வேதியியலில் இருவகையான வழிகள் பின்பற்றப்படுகின்றன: அவையாவன: வெப்ப இயக்க இயல் (Thermodynamics) ஒன்று; வேதிவினை இயக்க இயல் (Kinetics) மற்றொன்று. வெப்ப இயக்க இயலின் விதிகளைப் பயன்படுத்திப் பௌதிக, வேதி மாற்றங்களின் தொடக்கம், முடிவு ஆகியவைகளுக்கும், இவ் வினைகளில் ஏற்படும் ஆற்றல் மாற்றங்களுக்கும் தொடர்பு உண்டாக்கலாம். வினைகளின் தொடக்கநிலை, இறுதிநிலை ஆகியவைகளின் இடையிலுள்ள பற்பல வழிகளைப் புறக்கணித்து, அங்கு நிகழும் பல மாறுதல்களைப் பற்றித் தெரியாமலே பல பயனுள்ள முடிவுகளை வெப்ப இயக்க இயல் துணைகொண்டு பெறலாம். ஆகையால், இம் முறையில் பௌதிக, வேதி மாற்றங்களில் என்ன ஏற்படும், எந்த அளவுக்கு ஏற்படும் என்று அறிந்துகொள்ளலாமே தவிர, எப்படி ஏற்பட்டது, எவ்வளவு வேகமாக ஏற்பட்டது என்று அறிந்துகொள்ள முடியாது. இம் முறைக்கு மாறாக, வேதி வினைவேக இயல்முறையில் மாற்றங்களை ஆராய்வதற்கு, அவ்வினைகளின் உண்மையானவும் விரிவானவுமான தன்மைகள் தெரிந்திருக்கவேண்டும். இம் முறையைப் பயன்படுத்தி வினை முழுவதற்கோ அல்லது அவ்வினையின் இடையிலுள்ள பல மாற்றங்களுக்கோ தக்க விதி வகுத்துக் கொள்ளலாம். வேதி வினைவேக இயலைப் பயன்படுத்தி ஒரு சிக்கலுக்குத் தீர்வு காணும்போது, நமக்கு விவரமான முறையில் விடை கிடைக்கிறது.

பௌதிகம் முதலில் தனியாக வளர்ந்தது. பிறகு பௌதிகத் துறையில் கண்ட பல உண்மைகள் வேதியியலிலுள்ள சிக்கல்களைத் தீர்ப்பதற்குப் பயன்பட்டன. ஆகையால், பௌதிக விதிகளை வேதியியலில் பயன்படுத்துவதற்கு ஒரு வேதியியல் பிரிவு தேவைப்பட்டது. X-கதிர்கள், கதிரியக்கம் (Radioactivity) ஆகியவைகளின் கண்டுபிடிப்பாலும், குவான்டம் கொள்கை (Quantum theory) அனைவரும் ஒத்துக்கொள்ளும் விதமாக வெளியிடப்பட்டதாலும், அணுவில் அடங்கிய நுண்துகள்களைப் பற்றிய உண்மையான செய்திகள் தெரிந்ததாலும் பௌதிக வேதியியல் நல்ல முன்னேற்றமடைந்ததோடு, மற்ற விஞ்ஞானத் துறைகளுக்கும் பயன்படுகிறது. மற்றப் பிரிவுகளான அங்கக, அனங்கக வேதியியல், உயிர் வேதியியல் முதலிய பிரிவுகளின் வளர்ச்சிக்குப் பௌதிக வேதியியல் பெரிதும் பயன்படுகிறது. பௌதிக வேதியியலைப் பயன்படுத்தும் மற்ற விஞ்ஞானத் துறைகளில் குறிப்பானவை: வேதிப் பொறியியல், உலோகத் தொழிற்கலையியல் (Metallurgy), புவி அமைப்பியல் (Geology), உயிரியல் (Biology) முதலியன.

# 1. வேதிவினை விதிகள்

## (Laws of Chemical Combination)

### அணுக்கொள்கை (Atomic Theory)

பொருள்களின் எல்லா நிலைகளிலும் ஒன்றுக்கொன்று வேதிமாற்றங்கள் ஏற்படுகின்றன. கீழ்க்காணும் விதிகள் திடப் பொருள்கள், திரவப் பொருள்கள், வாயுப் பொருள்கள் இவைகளுக்குள் ஏற்படும் வேதி மாற்றங்களுக்குப் பொருந்துவனவாகும்.

அவ்விதிகளாவன :

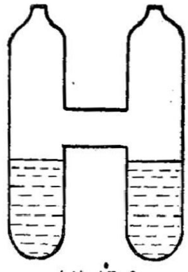
1. பொருண்மை அழியா விதி (Law of Conservation of Mass).
2. மாறா விகித விதி (Law of Definite Proportions).
3. மடங்கு விகித விதி (Law of Multiple Proportions).
4. தலைகீழ் விகித விதி (Law of Reciprocal Proportions).
5. கேலுசாக்கின் கூடுகைப் பருமனளவு விதி (Gay Lussac's Law of Combining Volumes).

**பொருண்மை அழியா விதி (Law of Conservation of Mass)**

இந்த விதி லவாய்ஸியர் என்பவரால் முதன் முதலில் வெளியிடப்பட்டது. இந்த விதியைக் கீழ்க்காணும் முறையில் சொல்லலாம். ஒரு வேதி மாற்றத்தில் பங்கு கொள்ளும் பொருள்களின் மொத்த நிறை, வினைபொருள்களின் மொத்த

நிறைக்குச் சமம் அல்லது 'பொருளை ஆக்கவோ அழிக்கவோ இயலாது'.

இந்த விதியை முதன் முதலில் லாண்டோல்ட் என்னும் விஞ்ஞானி சரிபார்த்தார். அவர் பயன்படுத்திய கருவி படத்தில் காட்டப்பட்டிருக்கிறது (படம் 1). H வடிவமுள்ள குழாயின் ஒருபுறத்தில் ஃபெர்ரஸ் சல்ஃபேட்டுக் கரைசலும் (ferrous sulphate), மற்றொரு புறத்தில் வெள்ளி சல்ஃபேட்டுக் (Silver sulphate) கரைசலும் எடுத்துக் கொண்டு, அக் குழாயின் வாயைத் தீயில் காட்டி அடைத்துவிடவேண்டும். இக் கரைசலுடன் அந்தக் கருவியையும் சேர்த்துச் சரியான எடை கண்டுபிடிக்க வேண்டும். பிறகு இரண்டு கரைசல்களும் ஒன்றுசேரும்படி குழாயைத் தலைகீழாகத் திருப்பி நன்றாகக் குலுக்கினால், வெள்ளி, திடப் பொருளாகக் கீழே படியும். இந்த வேதிமாற்றத்தைக் கீழ்க்காணும் வேதிச் சமன்பாடு காட்டுகிறது :



படம்-1

$$2FeSO_4 + Ag_2SO_4 \longrightarrow 2Ag \downarrow + Fe_2(SO_4)_3$$

பிறகு, குழாய் பழைய வெப்ப நிலையை அடைந்தபின் எடை போட வேண்டும். முன்னால் கண்ட எடைக்கும் இப்பொழுது காணும் எடைக்கும் மாறுபாடு இராது. இவ்வாறு பொருண்மை அழியா விதி சரிபார்க்கப்பட்டது.

பொருண்மை அழியா விதி, திட்டவட்டமாகக் கூறுமிடத்து, வேதி மாற்றத்தில் ஆற்றல் மாற்றம் ஏற்படாமலிருக்கும் பொழுதுதான் உண்மையாகிறது. ஆனால், வேதிமாற்றங்களுடன் ஆற்றல் மாற்றங்களும் ஏற்படுகின்றன. ஐன்ஸ்டைன் என்னும் விஞ்ஞானி பொருண்மைக்கும் ஆற்றலுக்கும் உள்ள உறவை வெளிப்படுத்தினார். அதாவது, $E = mc^2$ (m என்பது பொருளின் பொருண்மை; C என்பது ஒளியின் வேகம்; E என்பது வெளிப்படும் ஆற்றல்) சாதாரண வேதிமாற்றங்களில் உண்டாகும் ஆற்றல் மாற்றத்திற்குச் சமமான பொருண்மை. ஆனால், அது வெகு அற்பமாக உள்ளது. அதை எவ்வளவு நுட்பமான தராசிலும் நிறுத்து எடைகாண முடியாது. ஆகையால், சாதாரண வேதி மாற்றத்தில் ஏற்படும் பொருண்மை மாற்றத்தை நாம் கணக்கில் எடுத்துக்கொள்ளாமல் தள்ளிவிடுகிறோம்.

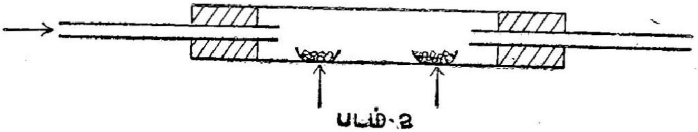
ஆகையால், பொருண்மை அழியா விதியின் உண்மையான விளக்கம் வருமாறு: ஒரு வேதி மாற்றத்தில் பங்கு கொள்ளும் பொருள்களின் மொத்த நிறையும் ஆற்றலும், விளைவுப் பொருள்களின் மொத்த நிறைக்கும் ஆற்றலுக்கும் சமமாகும்.

**மாறா விகித விதி** (Law of Definite Proportions)

இந்த விதியை முதலில் பிரௌஸ்ட் என்னும் விஞ்ஞானி வெளியிட்டார். அவ்விதி வருமாறு : ‘ ஒரு குறிப்பிட்ட சேர்மம் எப்பொழுதும் ஒரே மாதிரியான தனிமங்களை ஒரே மாதிரியான எடை விகிதத்தில் பெற்றிருக்கும்’.

இந்த விதியைக் கீழ்வரும் வினையால் சரிபார்க்கலாம் :

இரண்டு முறைகளில் காப்பர் ஆக்சைடுகள் தயாரிக்க வேண்டும். ஒன்று, காப்பர் நைட்ரேட்டைச் சூடு செய்வதால் உண்டாவது ; மற்றொன்று காப்பர் கார்பனேட்டைச் சூடு செய்வதால் உண்டாவது, படத்தில் காட்டியபடி (படம் 2), திட்டமான எடையுள்ள காப்பர் ஆக்சைடுகளைத் தனித்தனியாக எடை தெரிந்த இரண்டு பீங்கான் கோப்பைகளில் வைத்து, ஒரு கண்ணாடிக் குழாயினுள் செருகி, சூடு செய்ய வேண்டும்.



படம் 2

ஹைட்ரஜன் வாயுவைக் குழாயினுள் செலுத்திக்கொண்டிருந்தால், காப்பர் ஆக்சைடு, தாமிரமாக இரண்டு பீங்கான்களிலும் மாறும். பிறகு பீங்கான்களை வெளியிலெடுத்து, பழைய வெப்பநிலைக்கு ஆறவிட்டு, எடைகளைக் காண வேண்டும். ஆக்ஸிஜன் இறக்கம் (Reduction) முற்றுப்பெற்றதா, இல்லையா என்று அறியச் சூடு செய்தல், ஆறவைத்தல், எடை போடல் ஆகிய செயல்களைப் பீங்கான்களின் எடை, நிலையான அளவுக்கு வரும் வரை திரும்பத் திரும்பச் செய்ய வேண்டும். இந்த இரண்டு பீங்கான்களிலும் எடுத்துக்கொண்ட காப்பர் ஆக்சைடுகளிலும், ஒரு கிராம் ஆக்ஸிஜனுடன் எவ்வளவு காப்பர்

சேருகிறது என்று கணக்கெடுத்துவிடலாம். இரு காப்பர் எடைகளும் சமமாக இருக்கும். ஆகையால், இரண்டு தனிமங்களாகிய காப்பரும் ஆக்ஸிஜனும் ஒரே மாதிரியான எடை விகிதத்தில் சேர்ந்து ஒரே அளவுள்ள காப்பர் ஆக்சைடைக் கொடுக்கின்றன. இவ்வாறு மாறா விகித விதி சரிபார்க்கப் பட்டது.

**மாதிரிக் கணக்கு**

காப்பர் கார்பனேட்டைச் சூடுசெய்து உண்டான 0·875 கிராம் காப்பர் ஆக்சைடை ஆக்ஸிஜன் இறக்கம் (reduction) செய்ததனுல் உண்டான காப்பரின் எடை 0·699 கிராம். காப்பர் நைட்ரேட்டைச் சூடு செய்து உண்டான 0·796 கிராம் காப்பர் ஆக்சைடை ஆக்ஸிஜன் இறக்கம் செய்ததனுல் உண்டான காப்பரின் எடை 0·636 கிராம். இம் முடிவுகள் மாறா விகித விதியை நிரூபிப்பதைக் காட்டு.

**முதற் சோதனையில்**

0·699 கிராம் காப்பருடன் கூடும்
ஆக்ஸிஜனின் எடை $= 0·875 - 0·699 = 0·176$ கிராம்.

ஆகையால், 1 கிராம் ஆக்ஸிஜனுடன் கூடும்

காப்பரின் எடை $= \frac{0·699}{0·176} = 3·97$ கிராம்.

**இரண்டாவது சோதனையில்**

0·636 கிராம் காப்பருடன் கூடும்
ஆக்ஸிஜனின் எடை $= 0·796 - 0·636 = 0·16$ கிராம்.

ஆகையால், 1 கிராம் ஆக்ஸிஜனுடன் கூடும்

காப்பரின் எடை $= \frac{0·636}{0·16} = 3·975$ கிராம்.

ஒரே மாதிரி எடையான 1 கிராம் ஆக்ஸிஜனுடன் கூடும் காப்பரின் எடைகள் 3·971 கிராம், 3·975 கிராம் ஆக இருக்கின்றன. இரண்டு எடைகளும் அனேகமாகச் சமமாக இருப்பதால் மாறா விகித விதி நிரூபிக்கப்பட்டது.

## மடங்கு விகித விதி (Law of Multiple Proportions)

ஜான் டால்டன் என்னும் விஞ்ஞானியால் முதலில் இந்த விதி வெளியிடப்பட்டது. அவர் வெளியிட்ட விதியாவது :

இரண்டு தனிமங்கள் ஒன்றுகூடி ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட சேர்மங்களைக் கொடுக்குமானால், ஒரு தனிமத்தின் குறிப்பிட்ட எடையுடன் கூடுகின்ற மற்றத் தனிமத்தின் வெவ்வேறு எடைகள் சிறு முழு எண் விகிதத்தில் அமைந்திருக்கும்.

### உதாரணம்

கரி, ஆக்ஸிஜனுடன் கூடிக் கார்பன் டைஆக்சைடு, கார்பன் மானாக்சைடு என்ற இரு சேர்மங்களைக் கொடுக்கிறது. முதல் சேர்மத்தில் கரியும் ஆக்ஸிஜனும் 12 : 32 என்ற எடை விகிதத்திலும், இரண்டாவது சேர்மத்தில் 12 : 16 என்ற எடை விகிதத்திலும் உள்ளன. ஒரு குறிப்பிட்ட எடையான 12 கிராம் கார்பனுடன் கூடும் ஆக்ஸிஜனின் வெவ்வேறு எடைகள் 32 : 16 என்ற விகிதத்தில் உள்ளன. இந்த எடைகள் 2 : 1 என்ற சிறு முழு எண் விகிதத்தில் இருப்பதைக் காணலாம்.

### மடங்கு விகித விதியைச் சரிபார்த்தல்

எடை தெரிந்த குப்ரிக் ஆக்சைடு, குப்ரஸ் ஆக்சைடு இரண்டையும் வெவ்வேறாக எடை தெரிந்த இரு பீங்கான் கோப்பைகளில் வைத்து, ஒரு கண்ணாடிக் குழாயினுள் செருகிச் சூடு செய்து, ஹைட்ரஜன் வாயுவைச் செலுத்த வேண்டும் (படம் 2). குப்ரிக் ஆக்சைடும் குப்ரஸ் ஆக்சைடும் காப்பராக இரு பீங்கான்களிலும் மாறும். பிறகு, பீங்கான்களை வெளியிலெடுத்து, பழைய வெப்ப நிலைக்கு ஆறவைத்து, எடைகளைக் காணவேண்டும். ஆக்ஸிஜன் இறக்கம் (Reduction) முற்றுப்பெற்றதா, இல்லையா என்று அறிய, சூடு செய்தல், ஆறவைத்தல், எடைபோடல் ஆகிய செயல்களைப் பீங்கான்களின் எடைகள் நிலையான அளவுக்கு வரும் வரை திரும்பத் திரும்பச் செய்ய வேண்டும்.

**கணக்கிடுதல்**

முதலாவது காலிப் பீங்கானின் எடை = $x_1$ கிராம்

பீங்கானும் குப்ரஸ் ஆக்சைடும் சேர்ந்து எடை = $x_2$ ,,

பீங்கானும் காப்பரும் சேர்ந்த எடை = $x_3$ கிராம்

ஆகையால், ஆக்ஸிஜனின் எடை = $x_2—x_3$ ,,

காப்பரின் எடை = $x_3—x_1$ ,,

$x_2—x_3$ கிராம் ஆக்ஸிஜனுடன் கூடும் காப்பரின் எடை = $x_3—x_1$ ,,

1 கிராம் ஆக்ஸிஜனுடன் கூடும்
காப்பரின் எடை = $\frac{x_3—x_1}{x_2—x_3}$ ,,

இரண்டாவது காலிப் பீங்கானின் எடை = $y_1$ ,,

பீங்கானும் குப்ரிக் ஆக்ஸைடும் சேர்ந்த எடை = $y_2$ ,,

பீங்கானும் காப்பரும் சேர்ந்த எடை = $y_3$ ,,

ஆகையால், ஆக்ஸிஜனின் எடை = $y_2—y_3$ ,,

காப்பரின் எடை = $y_3—y_1$ ,,

$y_2—y_3$ கிராம் ஆக்ஸிஜனுடன் கூடும்
காப்பரின் எடை = $y_3—y_1$ ,,

1 கிராம் ஆக்ஸிஜனுடன் கூடும்
காப்பரின் எடை = $\frac{y_3—y_1}{y_2—y_3}$ ,,

$\frac{x_3—x_1}{x_2—x_3}$, $\frac{y_3—y_1}{y_2—y_3}$ என்ற இரண்டும் காப்பரின் வெவ்வேறு எடைகள்; அதாவது, 1 கிராம் ஆக்ஸிஜனுடன் கூடும் வெவ்வேறு எடைகள். சோதனை செய்து பார்த்தால், இவ்விரண்டும் 2:1 என்ற விகிதத்தில் உள்ளதைக் காணலாம்.

**மாதிரிக் கணக்கு**

காரீயமும் ஆக்ஸிஜனும் கூடிக் கொடுக்கும் மூன்று ஆக்சைடுகளில் காரீயத்தின் விகிதம் வருமாறு: 92·83%, 89·66%, 86·62%.

இந்த முடிவுகள் மடங்கு விகித விதியை நிலைநாட்டுவதைக் காட்டு.

முதல் ஆக்சைடில் ஆக்ஸிஜன் சதவிகிதம் $=100-92{\cdot}83 = 7{\cdot}17$. 92·83 கிராம் காரீயம் 7·17 கிராம் ஆக்ஸிஜனுடன் கூடி முதல் ஆக்சைடைக் கொடுக்கிறது. ஆகையால், 1 கிராம் காரீயம் $\frac{7{\cdot}17}{92{\cdot}83} = 0{\cdot}077$ கிராம் ஆக்ஸிஜனுடன் கூடுகிறது.

இரண்டாவது ஆக்ஸைடில் ஆக்ஸிஜன் சதவீதம் $100-89{\cdot}66 = 10{\cdot}34$. 89·66 கிராம் காரீயம் 10·34 கிராம் ஆக்ஸிஜனுடன் கூடி இரண்டாவது ஆக்சைடைக் கொடுக்கிறது. ஆகையால், 1 கிராம் காரீயம் $\frac{10{\cdot}34}{89{\cdot}66} = 0{\cdot}115$ கிராம் ஆக்ஸிஜனுடன் கூடுகிறது.

மூன்றாவது ஆக்சைடில் ஆக்ஸிஜன் சதவீதம் $100-86{\cdot}62 = 13{\cdot}38$. 86·62 கிராம் காரீயம் 13·38 கிராம்ஆக்ஸிஜனுடன் கூடி மூன்றாவது ஆக்ஸைடைக் கொடுக்கிறது. ஆகையால், 1 கிராம் காரீயம் $\frac{13{\cdot}38}{86{\cdot}62} = 0{\cdot}154$ கிராம் ஆக்ஸிஜனுடன் கூடுகிறது. 0·077 கிராம், 0·115 கிராம், 0·154 கிராம் என்ற மூன்று ஆக்ஸிஜனின்வெவ்வேறு எடைகள், அதாவது, 1 கிராம் காரீயத்துடன் கூடும் வெவ்வேறு எடைகள். இம்மூன்று எடைகளும் 2 : 3 : 4 என்ற விகிதத்தில் உள்ளன. ஆகையால், மடங்கு விகித விதி நிரூபிக்கப்பட்டது.

**தலைகீழ் விகித விதி (Law of Reciprocal Proportions)**

இந்த விதியை முதன் முதலாக வெளியிட்டவர் ரிக்டர் என்னும் விஞ்ஞானியாவார். அவர் கூறியதாவது:

திட்டமான எடையுள்ள ஒரு தனிமத்துடன், தனித்தனியே கூடும் இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட தனிமங்களின் எடை விகிதங்கள், அவை ஒன்றோடொன்று கூடும் எடை விகிதங்களாகவோ அல்லது அவ்வெடைகளின் சிறு முழு எண் விகிதங்களாகவோ இருக்கும்.

அல்லது

A என்ற தனிமம், B என்ற தனிமத்துடனும், C என்ற தனிமத்துடனும் தனித்தனியே கூடும்படியாக இருக்குமேயானால், B என்ற தனிமமும் C என்ற தனிமமும் ஒன்றோடொன்று கூடும் எடை விகிதமும், B என்ற தனிமமும் C என்ற தனிமமும் தனித்தனியே ஒரு திட்டமான எடையுள்ள A என்ற தனிமத்துடன் கூடும் எடை விகிதமும் ஒன்று சமமாக இருக்கும் அல்லது மடங்கு விகிதமாக இருக்கும்.

**விளக்கம்**

ஹைட்ரஜன், கந்தகம், ஆக்சிஜன் என்ற மூன்று தனிமங்களையும் A, B, C என்று எடுத்துக்கொள்வோம். 2 கிராம் ஹைட்ரஜன், 32 கிராம் கந்தகத்துடனும் 16 கிராம் ஆக்ஸிஜனுடனும் கூடுகிறது. இப்பொழுது கந்தகமும் ஆக்ஸிஜனும் கூடுவதாயிருந்தால், தலைகீழ் விகித விதிப்படி 32/16 விகிதத்திலோ அல்லது அதன் மடங்கு விகிதத்திலோ இருக்க வேண்டும். கந்தகமும் ஆக்ஸிஜனும் 32 : 32 விகிதத்தில் கூடுகின்றன. ஆகையால், இரண்டு விகிதங்களும் 2:1 என்ற விகிதத்தில் உள்ளன.

(மேலே குறிப்பிட்டபடி மூன்று தனிமங்களுக்குப் பொருந்துவதோடல்லாமல், தலைகீழ் விகித விதி ஏராளமான தனிமங்களுக்கும் பொருந்தும். ஆகையால், வேறுபட்ட பல தனிமங்கள் தங்களுக்குள் ஒன்றுக்கொன்று கூடும் எடை விகிதங்களை அடையலாம். இந்த எடைகளுக்குச் சமான எடை எண்கள் என்று பெயர். தலைகீழ் விகித விதியைச் சமான எடை விதி என்றும் சொல்லலாம். பல தனிமங்களோடு ஹைட்ரஜன் கூடுவதால் அதன் சமான எடை எண்ணை ஒன்று என்று வைத்துக்கொள்ளலாம். சில தனிமங்களின் சமான எடை எண்களாவன : Na=23, Cl=35·5, O=8, S=16, P= $\frac{31}{3}$ ஆகையால், ஒரு தனிமத்தின் சமான எடை எண் என்பது, ஓர் எடை ஹைட்ரஜனுடன் கூடும் எடை, அல்லது ஓர் எடை ஹைட்ரஜனை இடப்பெயர்ச்சி செய்யும் எடை, அல்லது எட்டு எடை ஆக்ஸிஜனுடன் கூடும் எடை; அல்லது 35·5 எடை குளோரினுடன் கூடும் எடை, அல்லது எந்த ஒரு தனிமத்தின் சமான எடையுடனும் கூடும் எடை ஆகும் என்று சொல்லலாம்.

சமான எடை எண் என்பது ஓர் எண்ணே. நாம் எடுத்துக் கொள்ளும் அளவு முறையைப் பொறுத்துச் சமான எடை

எண்ணைக் குறிப்பிடலாம். சமான எடை எண்ணைக் கிராமில் கொடுத்தால் 'கிராம் சமான எடை' என்று பெயர். மடங்கு விகித விதிப்படி இரண்டு தனிமங்கள் பல விகிதத்தில் கூடும் பொழுது அவைகளின் எடைகள் எந்த விகிதத்தில் இருக்கும் என்று அறிந்தோம். ஆகையால், ஒரு தனிமத்திற்கு, ஒன்றிற்கு மேற்பட்ட சமான எடை எண்கள் இருக்கலாம். உதாரணமாக, 55·8 கிராம் அயம் $35{\cdot}5 \times 2 = 71$ கிராம் எடையுள்ள குளோரினுடன் சேர்ந்து ஃபெர்ரஸ் குளோரைடும், $3 \times 35{\cdot}5 = 106{\cdot}5$ கிராம் குளோரினுடன் சேர்ந்து ஃபெர்ரிக் குளோரைடும் கொடுக்கிறது. ஆகையால், அயம் குளோரினுடன் சேர்ந்து ஃபெர்ரஸ் குளோரைடு கொடுக்கும்போது அதன் சமான எடை எண் $55{\cdot}8/2 = 27{\cdot}9$, ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கொடுக்கும்போது அதன் சமான எடை எண் $55{\cdot}8/3 = 18{\cdot}6$.)

### கே லூசாக்கின் கூடுகைப் பருமனளவு விதி (Gay Lussac's Law of Combining Volumes)

வாயுக்கள் ஒன்றோடொன்று எந்த அளவில் கூடுகின்றன என்று இந்த விதி அறிவிக்கிறது. இதை முதலில் வெளியிட்டவர் கே லூசாக் என்னும் விஞ்ஞானியாவர்.

அவ்விதியாவது : 'எப்பொழுதெல்லாம் ஒரே வெப்ப நிலையும் அழுத்த நிலையுமுள்ள வாயுக்கள் கூடுகின்றனவோ, அப்பொழுதெல்லாம் அவைகளின் கன அளவுகள் முழு எண் விகிதத்தில் இருக்கும். மற்றும், இக்கூடலில் உண்டாகும் விளை பொருளும் அதே வெப்ப நிலையும் அழுத்த நிலையுமுள்ள வாயுவாக இருந்தால், அதன் கன அளவு ஒரு சிறு முழு எண் விகிதத்தில் இருக்கும்'.

**விளக்கம்**

வினைகள் செய்து ஆக்ஸிஜன், நைட்ரஜன் ஆகிய இரு வாயுக்களையும் ஒன்றுகூடவிட்டால், நைட்ரிக் ஆக்ஸைடு உண்டாகும். இம் மூன்று வாயுக்களும் ஒரே வெப்ப நிலையிலும் ஒரே அழுத்த நிலையிலுமிருந்தால், அவைகளின் கன அளவுகள் 1 : 1 : 2 என்ற விகிதத்தில் இருக்கும்.

இதே விதமாக ஒரு பருமனளவு ஆக்ஸிஜனும் 2 பருமனளவு நைட்ரஜனும் கூடி இரண்டு பருமனளவு நீராவியைக் கொடுக்கின்றன. இம் மூன்று வாயுக்களும் ஒரே வெப்ப நிலையிலும் அழுத்த நிலையிலும் இருக்க வேண்டும். இம்மூன்று வாயுக்

களின் கன பருமனளவுகள் 1 : 2 : 2 என்னும் விகிதத்தில் உள்ளன. விளைபொருள் நீராவியாக இல்லாமல் திரவ நீராக இருந்தால் இந்த விதி விளைபொருளுக்குப் பொருந்தாது.

**ஜான் டால்டனின் அணுக் கொள்கை (The Atomic Theory of John Dalton):** வெகு காலத்திற்கு முன்பிருந்தே கிரேக்க, இந்தியத் தத்துவஞானிகளிடம், பொருள்கள் கணக்கிலடங்காத சிறு துகள்களாலானவை என்ற கருத்து நிலவிவந்தது. ஆனால், ஆங்கிலப் பள்ளி ஆசிரியர் ஜான் டால்டன் என்பவர் இக் கருத்துகளைத் தொகுத்து ஒரு கொள்கையாகக் கொடுத்தார்.

**அணுக் கொள்கையின் அடிப்படைகள்**

(1) பொருள், கணக்கிலடங்காத சிறு துகள்களான அணுக்களால் ஆனது. அணு என்னும் சொல்லுக்கு, வெட்டிப் பகுக்க முடியாதது என்பது பொருள்.

(2) அணுக்களை ஆக்கவோ, அழிக்கவோ முடியாது.

(3) ஒரே தனிமத்தின் அணுக்கள் ஒன்றுக்கொன்று எந்த வித மாறுபாடும் இல்லாதவை. மற்றும், வெவ்வேறு தனிமங்களின் அணுக்கள் ஒன்றுக்கொன்று முற்றிலும் வெவ்வேறு தன்மைகள் கொண்டவை.

(4) தனிமங்கள் கூடுகிறபொழுதெல்லாம் அவைகளின் எண்ணிக்கை சிறு முழு எண் விகிதங்களில்தான் இருக்கும்.

(5) அணுக்கள் ஒன்று கூடிக் கூட்டு அணுக்களைக் கொடுக்கின்றன. ஒரு சேர்மத்திலுள்ள கூட்டு அணுக்களெல்லாம் ஒரே மாதிரியானவை. மற்றும், ஒரு சேர்மத்தின் கூட்டணு மற்றொரு சேர்மத்தின் கூட்டணுவினின்றும் முற்றிலும் வேறுபட்டது.

வினைகள் செய்து சரிபார்க்கக்கூடிய வேதிவினை விதிகளை, டால்டனின் அணுக் கொள்கையின் மூலம் மெய்ப்பிக்கலாம்.

**பொருண்மை அழியா விதி**

அணுக் கொள்கையின் பொருள்கள் அணுக்களாலானவை என்றும், அணுக்களை ஆக்கவும் அழிக்கவும் முடியாது என்றும் தெரிகிறது. ஆகையால், அணுக்களாலான பொருளை ஆக்கவும் அழிக்கவும் முடியாது என்பது மெய்யாகிறது.

**மாறா விகித விதி**

டால்டனின் அணுக் கொள்கையின்படி ஒரு சேர்மத்தின் ஒரு கூட்டணுவுக்கும் மற்றொரு கூட்டணுவுக்கும் வேறுபாடில்லை. ஆகையால், ஒரு சேர்மத்திலுள்ள கூட்டணுக்கள் எல்லாவற்றிலும் தனிமங்கள் ஒரே எண் விகிதத்திலிருப்பதால், இக்கூட்டணுக்களாலான பொருளிலும் இத் தனிமங்கள் ஒரே எடை விகிதத்தில் இருக்கவேண்டுமென்று தெரிகிறது.

**மடங்கு விகித விதி**

A என்னும் தனிமமும் B என்னும் தனிமமும் கூடுவதாக வைத்துக்கொள்வோம். முதலாவதாக ஓர் அணு 'a' கிராம் எடையுள்ள A என்னும் தனிமத்தின் ஓர் அணுவும், ஓர் அணு 'b' கிராம் எடையுள்ள B என்னும் தனிமத்தின் இரண்டு அணுக்களும் கூடி $AB_2$ என்ற கூட்டணு ஒன்றைக் கொடுப்பதாக வைத்துக்கொள்வோம். இரண்டாவதாக, A என்னும் தனிமத்தின் இரண்டு அணுக்கள் B என்னும் தனிமத்தின் மூன்று அணுக்களுடன் கூடி $A_2B_3$ என்னும் மற்றொரு கூட்டணுவைக் கொடுப்பதாக வைத்துக்கொள்வோம். நம்முடைய மேற்கொண்ட அநுமானங்களெல்லாம் டால்டனின் அணுக் கொள்கையை அடிப்படையாகக் கொண்டவை. A என்னும் தனிமத்தின் 2a கிராம் எடையுள்ள இரண்டு அணுக்கள் B என்னும் தனிமத்தின் 4b கிராம் எடையுள்ள நான்கு அணுக்களுடன் கூடி $AB_2$ என்னும் சேர்மத்தையும், 3b கிராம் எடையுள்ள 3 அணுக்களுடன் கூடி $A_2B_3$ என்னும் சேர்மத்தையும் கொடுக்கின்றன. ஆகையால், 2a கிராம் எடையுள்ள A என்னும் தனிமம், B என்னும் தனிமத்தின் 4b, 3b என்னும் இரண்டு எடைகளுடன் தனித்தனியே கூடி இரண்டு சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றது. இந்த எடைகளும் 4 : 3 என்னும் விகிதத்தில் இருக்கின்றன. இவைகள் சிறு முழு எண் விகிதத்தில் இருப்பதால் மடங்கு விகித விதி மெய்யாகிறது.

**தலைகீழ் விகித விதி**

A, B, C என்ற மூன்று தனிமங்களை எடுத்துக்கொள்வோம். A என்னும் தனிமத்தின் ஓர் அணுவின் எடை 'a' கிராம் என்றும், B என்னும் தனிமத்தின் ஓர் அணுவின் எடை b கிராம் என்றும், C என்னும் தனிமத்தின் ஓர் அணுவின் எடை c கிராம் என்றும் வைத்துக்கொள்வோம். A என்னும் தனிமத்தின் ஓர் அணுவும், B என்னும்

தனிமத்தின் ஓர் அணுவும் கூடி AB என்னும் சேர்மம் கொடுப்பதாகவும், A என்னும் தனிமத்தின் ஓர் அணுவும் C என்னும் தனிமத்தின் 2 அணுக்களும் கூடி $AC_2$ என்னும் சேர்மம் கொடுப்பதாகவும், B என்னும் தனிமத்தின் 8 அணுக்களும் C என்னும் தனிமத்தின் 2 அணுக்களும் கூடி $B_3C_2$ என்ற சேர்மம் கொடுப்பதாகவும் வைத்துக் கொள்வோம். நாம் கொண்ட அநுமானங்களெல்லாம் டால்டனின் அணுக் கொள்கையை அடிப்படையாக உடையவை. திட்டமான எடையான a கிராம் அளவுள்ள A என்னும் தனிமத்துடன் கூடும் B என்னும் தனிமத்தின் எடையும் C என்னும் தனிமத்தின் எடையும் b : 2c என்ற விகிதத்தில் இருக்கின்றன. மற்றும், B என்னும் தனிமமும் C என்னும் தனிமமும் தங்களுக்குள் 3b : 2c என்ற விகிதத்தில் கூடுகின்றன. ஆகையால், இந்த இரண்டு விகிதங்களும் $\frac{b}{2c} : \frac{3b}{2c} = 1 : 3$ என்னும் விகிதத்திலிருக்கின்றன. இவைகள் சிறு முழு எண் விகிதத்திலிருப்பதால், தலைகீழ் விகித விதி மெய்யாகிறது.

## பயிற்சி

கீழே கொடுத்திருக்கும் சோதனைகளின் முடிவுகள் எந்த விதியை எப்படி நிரூபிக்கின்றன என்று காண்க.

1. 0·45 கிராம் கல்லுப்பில் 0·2732 கிராம் குளோரின் இருப்பதாகவும், 0·72 கிராம் கடலுப்பில் 0·4374 கிராம் குளோரின் இருப்பதாகவும் தெரிகிறது.

2. (a) மக்னீஷிய உலோகத்தைக் காற்றில் சூடு செய்ய 28% நைட்ரஜன் எடையுள்ள நைட்ரைடு உண்டாகிறது.

   (b) அடர்ந்த நைட்ரிக் அமிலத்தில் காப்பரைப் போட, உண்டான நைட்ரஜன் ஆக்சைடில் 26% நைட்ரஜன் இருக்கிறது.

   (c) மக்னீஷிய உலோகத்தை ஆக்ஸிஜன் வாயுவில் சூடு செய்ய, 40% ஆக்ஸிஜன் எடையுள்ள மக்னீஷியம் ஆக்சைடு உண்டாகிறது.

3. ஓர் உலோகம் ஆக்ஸிஜனுடன் கூடி இரண்டு ஆக்ஸைடுகளைக் கொடுக்கிறது. ஒன்றில் 46·67% உலோகமும் மற்றொன்றில் 63·64% உலோகமும் உள்ளது.

4. அயமும் ஆக்ஸிஜனும் கீழ்க்கண்ட சதவிகிதங்களில் கூடி மூன்று ஆக்சைடுகளைக் கொடுக்கின்றன :

| I | II | III |
|---|---|---|
| Fe = 77·78% | Fe = 70·0% | Fe = 72·42% |
| O = 22.22% | O = 30·0% | O = 27·58% |

5. நைட்ரஜனும் ஆக்ஸிஜனும் கூடி ஐந்து ஆக்சைடுகள் கொடுக்கின்றன. அவற்றில் இவ்விரண்டு தனிமங்களின் சத விகிதம் வருமாறு :

| | நைட்ரஜன் | ஆக்ஸிஜன் |
|---|---|---|
| நைட்ரஸ் ஆக்ஸைடு | 63·7 | 36·3 |
| நைட்ரிக் ஆக்ஸைடு | 46·7 | 53·3 |
| நைட்ரஜன் டிரை ஆக்ஸைடு | 36·9 | 63·1 |
| நைட்ரஜன் டை ஆக்ஸைடு | 30·5 | 69·5 |
| நைட்ரஜன் பெண்டா ஆக்ஸைடு | 25·9 | 74·1 |

# 2. அவாகாட்ரோ கொள்கை

## மூலக்கூறு எடை எண்கள்—சமான எடை எண்கள்—அணு எடை எண்கள்

### அவாகாட்ரோ கொள்கை

அணுக்கள் சிறு முழு எண் விகிதத்தில் தங்களுக்குள் கூடுவதாகவும் (அணுக் கோட்பாடு), வாயுக்கள் சிறு முழு எண் கன அளவு விகிதத்தில் கூடுவதாகவும் (கே லூசாக் விதி) சென்ற அத்தியாயத்தில் கண்டோம். ஆகையால், ஒரே பருமனளவுள்ள பல வாயுக்களிலுள்ள அணுக்களின் எண்கள் ஒன்றுக்கொன்று தொடர்புள்ளனவாக இருக்குமென்று தெரிகிறது. இந்த முடிவை அடிப்படையாக வைத்து, பெர்சீலியஸ் என்னும் விஞ்ஞானி, பின்வரும் கருத்தை வெளியிட்டார்.

ஒரே வெப்ப நிலையும் அழுத்த நிலையுமுள்ள பல வாயுக்களின் பருமனளவும் சமமாக இருந்தால், அவைகளிலுள்ள அணுக்களின் எண்ணிக்கையும் சமமாயிருக்கும்.

இந்தக் கொள்கையை ஹைட்ரஜனும் குளோரினும் கூடும் வேதிமாற்றத்திற்குப் பயன்படுத்தினால் முடிவு விபரீதமாகிறது. இது எப்படி என்று பார்ப்போம்.

ஒரு பருமனளவு ஹைட்ரஜன், ஒரு பருமனளவு குளோரினுடன் கூடி இரண்டு பருமனளவு ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வாயுவைக் கொடுக்கிறது. (எல்லா வாயுக்களும் ஒரே வெப்ப நிலையிலும் அழுத்த நிலையிலும் இருக்கும்.) பெர்சீலியஸ் கொள்கையின்படி, ஒரு பருமனளவு வாயுவில் x அணுக்கள் இருப்பதாக வைத்துக்கொள்வோம். அப்படியானால்,

x ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் + x குளோரின் அணுக்கள் $\longrightarrow$
2x ஹைட்ரஜன் குளோரைடு கூட்டணுக்கள்

சமன்பாட்டின் இரு பக்கத்திற்கும் பொதுவான xஐ நீக்கி விட்டால் 1 ஹைட்ரஜன் அணு + 1 குளோரின் அணு ⟶ 2 ஹைட்ரஜன் குளோரைடு கூட்ட அணுக்கள்.

ஆகையால், ஒரு ஹைட்ரஜன் குளோரைடு கூட்டணு வருவதற்கு ½ அணு ஹைட்ரஜனும், ½ அணு குளோரினும் தேவைப்படுகின்றன. இந்த முடிவு, டால்டன் அணுக் கொள்கைக்கு மாறாக இருக்கிறது.

ஆகையால், 1811ஆம் ஆண்டு, அவாகாட்ரோ என்னும் இத்தாலிய விஞ்ஞானி, பொருள்கள் ஏராளமான சிறு மூலக் கூறுகள் என்னும் துகள்களாலானவை என்னும் தத்துவத்தை வெளியிட்டார். மூலக்கூறுகள் அணுக்களாலானவை. வேதி மாற்றங்கள் ஏற்படும்பொழுது மூலக்கூறுகள், அணுக்களாகப் பிரிந்து ஒன்றோடொன்று கூடுகின்றன. மூலக்கூறுகளுக்குத் தனித்தியங்கும் தன்மை உண்டு; ஆனால், அணுக்களுக்குத் தனித்தியங்கும் தன்மை கிடையாது. இத் தத்துவத்தின் அடிப்படையில் அவர் வெளியிட்ட கொள்கை பின்வருமாறு: 'ஒரே வெப்ப நிலையும் அழுத்த நிலையுமுள்ள பல வாயுக்களின் பருமனளவுகள் சமமானால், அவற்றிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையும் சமமாயிருக்கும். இக் கொள்கையை ஹைட்ரஜன், குளோரின் வேதிமாற்றத்திற்குப் பிரயோகித்தால்,

x ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறுகள் + x குளோரின் மூலக்கூறுகள் ⟶ 2 x ஹைட்ரஜன் குளோரைடு மூலக்கூறுகள்.

சமன்பாட்டிலுள்ள x ஐ நீக்கினால்,

1 ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு + 1 குளோரின் மூலக்கூறு ⟶ 2 ஹைட்ரஜன் குளோரைடு மூலக்கூறுகள்.

ஆகையால், ஹைட்ரஜன் குளோரைடு மூலக்கூறு உண்டாவதற்கு ½ ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறும் ½ குளோரின் மூலக்கூறும் தேவைப்படுகின்றன. மூலக்கூறு வேதி மாற்றத்தின்போது பிரிந்து அணுக்களாக மாறி இயங்கும் என்ற தத்துவத்தின்படி இம் முடிவு சரி என்றாகிறது.

அவாகாட்ரோ கொள்கையின் முக்கியத்துவத்தை மிகை படுத்திக் கூறமுடியாது. இக் கொள்கையைப் பயன்படுத்திப் பல முக்கியமான முடிவுகளை அடையலாம்.

**அவாகாட்ரோ கொள்கையைப் பயன்படுத்தி வரும் முடிவுகள்**

**1. சாதாரண வாயுக்களின் மூலக்கூறில் 2 அணுக்களே உள்ளன.**

ஒரு பருமனளவு ஹைட்ரஜன் + 1 பருமனளவு குளோரின் ⟶ இரண்டு பருமனளவு ஹைட்ரஜன் குளோரைடு.

(எல்லா வாயுக்களும் ஒரே வெப்ப நிலையிலும் ஒரே அழுத்த நிலையிலும் உள்ளன.)

அவாகாட்ரோ கொள்கையைப் பயன்படுத்தி, ஒரு பருமனளவில் x மூலக்கூறுகள் உள்ளதாக வைத்துக் கொள்வோம்.

ஆகையால்,

1 மூலக் கூறு ஹைட்ரஜன் + 1 மூலக்கூறு குளோரின் ⟶ 2 மூலக்கூறுகள் ஹைட்ரஜன் குளோரைடு.

ஒரு ஹைட்ரஜன் குளோரைடு மூலக்கூறு உண்டாவதற்கு $\frac{1}{2}$ மூலக்கூறு ஹைட்ரஜனும், $\frac{1}{2}$ மூலக்கூறு குளோரினும் தேவைப்படுகின்றன. ஆகையால், ஒரு ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறில் குறைந்தது 2 ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் இருக்கவேண்டும். ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் காரங்களுடன் கூடி ஒரே வகையான உப்புகளைக் கொடுப்பதைக் கொண்டு, ஓர் அமில மூலக்கூறில் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுதான் உள்ளது என்று தெரிகிறது. ஆகையால், ஒரு ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறில் இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் உள்ளன என்று தெளிவாகிறது.

**2. ஒரு வாயுவின் மூலக்கூறெடை எண் அதன் ஆவி அடர்த்தியைப்போல் இரு மடங்காகும்.**

**ஆவி அடர்த்தி வரைவிலக்கணம்**

"ஒரே வெப்ப, அழுத்த நிலையில் குறிப்பிட்ட பருமனளவு வாயுவின் எடைக்கும், அதே பருமனளவு ஹைட்ரஜன் வாயுவின் எடைக்குமுள்ள விகிதமே 'ஆவி அடர்த்தி' எனப்படும்".

ஆகையால்,

$$\text{ஆ.அ.} = \frac{\text{ஒரு குறிப்பிட்ட பருமனளவு வாயுவின் எடை}}{\text{அதே பருமனளவு ஹைட்ரஜன் வாயுவின் எடை}}$$

(இரு வாயுக்களும் சமவெப்ப, அழுத்த நிலையில் உள்ளன.)

அவாகாட்ரோ கொள்கையைப் பயன்படுத்தி ஒரு பருமனளவில் x மூலக்கூறுகள் உள்ளதாக வைத்துக்கொள்வோம்.

ஆகையால்,

$$ஆ.அ. = \frac{\text{வாயுவிலுள்ள x மூலக்கூறுகளின் எடை}}{\text{ஹைட்ரஜன் வாயுவின் x மூலக்கூறுகளின் எடை}}$$

பொதுவாக உள்ள x ஐ நீக்கினால்,

$$ஆ.அ. = \frac{\text{வாயுவின் ஒரு மூலக்கூறின் எடை}}{\text{ஹைட்ரஜன் வாயுவின் ஒரு மூலக்கூறெடை}}$$

ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறில் 2 அணுக்கள் உள்ளன.

ஆகையால்,

$$ஆ.அ. = \frac{\text{வாயுவின் ஒரு மூலக்கூறெடை}}{2 \times \text{ஹைட்ரஜன் அணுவின் எடை}}$$

$$\text{அல்லது } 2 \times ஆ.அ. = \frac{\text{வாயுவின் மூலக்கூறெடை}}{\text{ஹைட்ரஜன் அணுவின் எடை}}$$

அதாவது, $2 \times ஆ.அ. =$ மூலக்கூறெடை எண்

(வாயுக்களின் வெப்ப அழுத்த நிலை ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு, அதாவது 76 செ.மீ. அழுத்தமும், 0°C = 273°A வெப்ப நிலையிலு மிருந்தால், அந்த நிலையைத் திட்ட வெப்ப அழுத்த நிலை என்று கூறுவோம். சுருக்கமாக தி.வெ.அ.)

**3. திட்ட வெப்ப அழுத்த நிலையில் ஒரு கிராம் மூலக்கூறின் எடையுள்ள எல்லா வாயுக்களின் பருமனளவு 22,400 கன சென்டி மீட்டர் ஆகும்.**

மூலக்கூறெடை எண்ணைக் கிராம் கணக்கில் கூறினால், கிராம் மூலக்கூறெடை எனப் பெயர் பெறும்.

இப்பொழுது தி.வெ.அ. நிலையில் ஒரு லிட்டர் பருமனள வுள்ள ஏதாவதொரு வாயுவையும், அதே பருமனளவுள்ள ஹைட்ரஜனையும் எடுத்துக்கொள்வோம்.

$$\text{ஆவி அடர்த்தி} = \frac{\text{கிராமில் தி.வெ.அ. நிலையில் ஒரு லிட்டர் வாயுவின் எடை}}{\text{கிராமில் அதே நிலையிலுள்ள ஒரு லிட்டர் ஹைட்ரஜன் எடை}}$$

அவாகாட்ரோ கொள்கையின்படி

$$\frac{\text{வாயுவின் மூலக்கூறெடை எண்}}{2} = \frac{\text{கிராமில் தி.வெ.அ. நிலையில் ஒரு லிட்டர் வாயுவின் எடை}}{\text{கிராமில் அதே நிலையிலுள்ள ஒரு லிட்டர் ஹைட்ரஜன் எடை}}$$

தி.வெ.அ. நிலையிலுள்ள ஒரு லிட்டர் ஹைட்ரஜன் எடை $= 0{\cdot}089$ கிராம்.

ஆகையால்,

$$\frac{\text{வாயுவின் மூலக்கூறெடை எண்}}{2} = \frac{1}{0{\cdot}089 \text{ கிராம்}} \times \left\{ \text{கிராமில் தி.வெ.அ. நிலையிலுள்ள 1 லிட்டர் வாயுவின் எடை.} \right.$$

$$\frac{\text{கிராமில் வாயுவின் மூலக்கூறெடை}}{2} = 11{\cdot}2 \times \left\{ \text{கிராமில் தி.வெ.அ. நிலையிலுள்ள 1 லிட்டர் வாயுவின் எடை.} \right.$$

அல்லது

கிராம் மூலக்கூறு எடை $= 22{\cdot}4 \times$ கிராமில் தி.வெ.அ. நிலையிலுள்ள 1 லிட்டர் வாயுவின் எடை.

ஆகையால், கிராமில் தி.வெ.அ. நிலையில் 22,400 க.செ.மீ. வாயுவின் எடை கிராம் மூலக்கூறு எடை என்று ஆகிறது. மற்றும் வாயுவின் கிராம் மூலக்கூறு எடையும், கிராமில் தி.வெ.அ. நிலையில் 22,400 க.செ.மீ. பருமனளவுள்ள அந்த வாயுவின் எடையும் ஒன்ருக இருக்குமென்று தெரிகிறது.

## மூலக்கூறுகளின் எடை எண்களை நிர்ணயித்தல்

**ரெய்னே முறை :** சாதாரண வெப்ப அழுத்த நிலையில் வாயுவாக இருக்கும் பொருள்களின் மூலக்கூறெடை எண்ணை நிர்ணயிக்க இந்த முறை பயன்படுகிறது. இம்முறை வருமாறு :

300 முதல் 500 க.செ.மீ. பருமனளவுள்ள ஈரமில்லாத மூடியிட்ட கண்ணாடிக் குடுவையைச் சுத்தமாகக் காற்றை வலக்கிவிட்டு எடை போடவேண்டும். பிறகு மூலக்கூறெடை எண் காணவேண்டிய வாயுவைத் திட்டமான வெப்ப அழுத்த நிலையில் குடுவையில் செலுத்தி மீண்டும் எடை போட

வேண்டும். இந்த இரண்டு எடைகளின் வேறுபாடு வாயுவின் எடை ஆகும். குடுவையின் பருமனளவைக் காண்பதற்கு, அதைத் தண்ணீரால் நிரப்பி எடை காணவேண்டும். தண்ணீரின் ஒப்பு அடர்த்தி ஒன்றாக இருப்பதால், தண்ணீரின் எடையையே பருமனளவாக க.செ.மீ.-ல் கொள்ளலாம். மேலே கண்ட குறிப்புகளைக் கொண்டு மூலக்கூறெடை எண்ணைக் கணக்கிடலாம்.

PV = nRT. இதில் 'n' என்பது எத்தனை மூலக்கூறெடை வாயு இருக்கின்றதோ அதைக் குறிக்கின்றது. இதை மோல் எண் என்று கூறுவோம். $n=\frac{W}{M}$. இதில் W என்பது வாயுவின் எடையையும் M என்பது மூலக்கூறெடை எண்ணையும் குறிக்கின்றன.

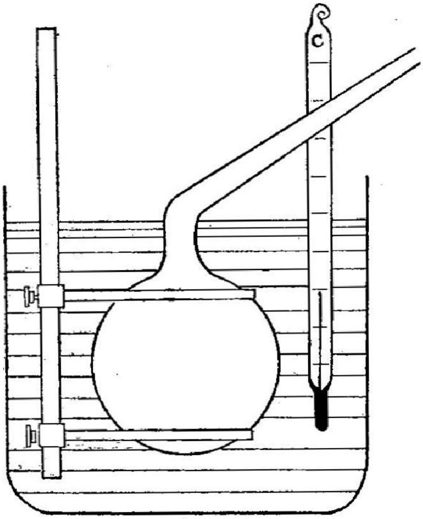
ஆகையால், $PV=\frac{W}{M}RT$ அல்லது $M=\frac{WRT}{PV}$. இங்கு T என்பது வாயுவின் வெப்ப நிலையைக் கெல்வின் அலகு அல்லது தனி (absolute) அலகில் குறிக்கும். V என்பது வாயுவின் பருமனளவைக் குறிக்கும்.

இன்னும் சரியான முறையில் மூலக்கூறு எடை எண்ணைக் கணக்கிட வேண்டுமானால், பெரிய குடுவையாக எடுத்துக் கொண்டு வாயுவின் அளவைக் கூட்ட வேண்டும். மற்றும் அதே கன பருமனளவுள்ள மற்றொரு குடுவையைத் தராசின் மற்றொரு தட்டில் வைத்துச் சமன்படுத்தும் எதிர் எடையாக வைப்பதுண்டு.

**டூமாஸ் முறை:** உடனடியாக ஆவியாக மாறும் திரவங்களின் மூலக்கூறு எடை எண்ணைக் காணுதற்கு இம் முறை பயன்படுகிறது.

சிறு துளையைக் கொண்ட நீண்ட நுண் குழலையுடைய வாலையைப் போன்ற கண்ணாடிக் குமிழை (படம் 3) முதலில் காற்று நிரம்பிய நிலையில் எடை போடவேண்டும். நீண்ட மூக்குப் போன்ற நீண்ட நுண் குழலின் வாயை மூலக்கூறெடை எண் பார்க்கவேண்டிய திரவத்தில் அமுக்கி, கண்ணாடிக் குமிழைக் குளிர்ச்சி செய்து, கொஞ்சம் திரவத்தை உள்ளே செலுத்தவேண்டும். பிறகு கண்ணாடிக் குமிழை மூலக்கூறெடை எண் பார்க்கவேண்டிய திரவத்தின் கொதி நிலையைவிடச் சுமார் 20° அதிகமான கொதிநிலையுடைய திரவத்தில் அமுக்கி, வெளியிலுள்ள திரவத்தைக் கொதிக்க விட

வேண்டும். குமிழிலுள்ள காற்று முழுவதும் வெளியேறி, உள்ளிருக்கும் திரவம் முழுவதும் ஆவியாக மாறும் வரை வெளித் திரவத்தைக் கொதிக்கவிட வேண்டும். பிறகு நுண்




படம்-3

குழலின் வாயைத் தீயில் காட்டி அடைத்துவிட்டு, குமிழின் வெப்பநிலை பழைய நிலைக்கு வரும்வரை ஆறவிட்டு மேலே ஒட்டிக்கொண்டிருக்கும் திரவத்தைச் சுத்தமாகத் துடைத்த பின் எடை போடவேண்டும். நுண் குழாயின் வாயைத் தண்ணீரில் வைத்து மெதுவாகத் தட்டி உடைத்தால், குமிழின் உள்ளே அழுத்தம் மிகவும் குறைவாக இருப்பதால், தண்ணீர் உள்ளே பாய்ந்து சென்று குமிழ் முழுவதும் பரவும். உடைந்த கண்ணாடித் துண்டுகளுடன் தண்ணீர் நிறைந்த குமிழை எடை போட வேண்டும்.

**கணக்கிடுதல்**

கண்ணாடிக் குமிழின் எடை (காற்று நிரம்பிய நிலையில்) = $a_1$ கிராம்

„ „ (திரவ ஆவி நிரம்பிய நிலையில்) = $a_2$ „

„ „ (தண்ணீர் நிரம்பிய நிலையில்) உடைந்த கண்ணாடித் துண்டுகளுடன் = $a_3$ „

சோதனைச் சாலையில் காற்றின் அழுத்தம் $= P$ மி.மீ.

" வெப்ப நிலை $= t_1°C$

$= (t_1+273)° A = T_1°A$

வெளித் தொட்டியில் உள்ள திரவத்தின் கொதிநிலை $\Big\} = t_2°C = (t_2 + 273)°A = T_2°A$

குமிழின் பருமனளவு = உள்ளிருக்கும் காற்றின் கன பருமனளவு = திரவத்தின் ஆவியின் பருமனளவு $= (a_3—a_1)$ க.செ.மீ.

(தண்ணீரின் ஒப்பு அடர்த்தி ஒன்றாக இருப்பதால்)

$T_1°A$ வெப்ப நிலையில், $P$மி.மீ. அழுத்த நிலையில் காற்றின் பருமனளவு $(a_3—a_1)$ க.செ.மீ.

$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$ என்ற சமன்பாட்டைக் கொண்டு, காற்றின் பருமனளவை தி.வெ.அ. நிலையில் கணக்கிட வேண்டும். இந்தப் பருமனளவை $V_1$ க.செ.மீ. என்று வைத்துக்கொள்வோம். திட்ட வெப்ப அழுத்த நிலையில், 1,000 க.செ.மீ. காற்றின் எடை 1·29 கிராம். ஆகையால், திட்ட வெப்ப அழுத்த நிலையில் $V_1$ க.செ.மீ. காற்றின் எடையைக் கணக்கிடலாம். அதன் எடை x கிராம் என்று வைத்துக்கொள்வோம்.

முழுமையும் காற்று இல்லாத

கண்ணாடிக் குமிழின் எடை $= (a_1—x)$ கிராம்.

திரவ ஆவியின் எடை $= a_2 — (a_1—x) = a_2 — a_1 + x$ கிராம்.

$T_2°A$ வெப்ப நிலையிலும், $P$மி.மீ. அழுத்த நிலையிலும் திரவ ஆவியின் பருமனளவு $(a_3—a_1)$ க.செ.மீ. முன்னைப் போலவே திட்ட வெப்ப அழுத்த நிலையில் திரவ ஆவியின் பருமனளவைக் கணக்கிட வேண்டும். அதன் பருமனளவு $V_0$ க.செ.மீ. என்று கொள்வோம்.

திட்ட வெப்ப அழுத்த நிலையில் $V_0$ க.செ.மீ. திரவ ஆவியின் எடை $= (a_2—a_1 + x)$ கிராம்

∴ அதே நிலையில் 1000 க.செ.மீ. திரவ ஆவியின் எடை $\Big\} = (a_2—a_1 + x) \frac{1000}{V°}$ கிராம்

$$\therefore \text{திரவத்தின் ஆவி அடர்த்தி} = \frac{(a_2—a_1 + x)\,1000}{V° \times 0{\cdot}089}$$

**திரவத்தின் மூலக்கூறெடை எண் = 2 × ஆவி அடர்த்தி**

**மாதிரிக் கணக்கு**

760 மி.மீ. அழுத்த நிலையிலும், 25°C வெப்ப நிலையிலும் காற்று நிரம்பிய நிலையில் ஒரு டூமாஸ் குமிழின் எடை 87·2 கிராம். அதே அழுத்த நிலையிலும் 127°C வெப்ப நிலையிலும் திரவ ஆவி நிறைந்த நிலையில் அதன் எடை 88·3 கிராம். முழுமையும் தண்ணீர் நிரம்பிய நிலையில் அதன் எடை 487·2 கிராமானால், திரவத்தின் ஆவி அடர்த்தியைக் கணக்கிடு.

டூமாஸ் குமிழின் எடை தண்ணீருடன் = 487·2 கிராம்

,, ,, ,, காற்றுடன் = 87·2 கிராம்

∴ குமிழின் பருமனளவு = (487·2 − 87·2) = 400 க.செ.மீ.

திட்ட வெப்ப அழுத்த நிலையில் குமிழில் உள்ள காற்றின் பருமனளவு $= \dfrac{400 \times 760 \times 273}{760 \times 300} = 364$ க.செ.மீ.

திட்ட வெப்ப அழுத்த நிலையில் காற்றின் அடர்த்தி 1·293 கிராம்/1000 க.செ.மீ. ஆகையால், தி.வெ.அ. நிலையில் 364 க.செ.மீ. காற்றின் எடை $= \dfrac{364 \times 1{\cdot}293}{1000} = 0{\cdot}47$ கிராம்.

வெற்றுக் குமிழின் எடை = 87·2—0·47 = 86·73 கிராம்.

திரவ ஆவியின் எடை = 88·3—86·73 = 1·57 கிராம்.

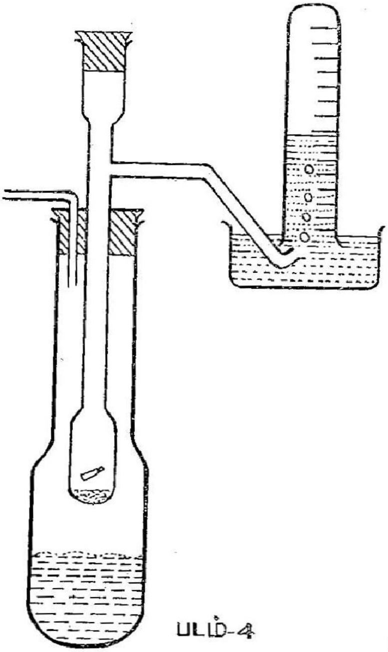
தி.வெ.அ. நிலையில் திரவ ஆவியின் பருமனளவு $= \dfrac{400 \times 760 \times 273}{760 \times 400} = 273$ க.செ.மீ.

ஆகையால், 1000 க.செ.மீ. ஆவியின் எடை $= \dfrac{1000 \times 1{\cdot}57}{273}$ கிராம்.

ஆவி அடர்த்தி $= \dfrac{1{\cdot}57 \times 1000}{273 \times 0{\cdot}089} = 64{\cdot}6$

**விக்டர் மேயர் முறை :** ஆவி அடர்த்தி காணும் முறைகளில் விக்டர் மேயர் முறை நன்றாகத் தெரிந்த முறையாகும். இம் முறையில் பயன்படும் சாதனத்தில் ஒரு நீண்ட செங்குத்தான கண்ணாடிக் குழாயின் அடியில சற்று விரிந்தும், மேலேயுள்ள வாய்க்குச் சற்றுக் கீழே ஒரு பக்கக் குழாய் பொருத்தப்பட்டும்

இருக்கும். பக்கக் குழாயுடன் இந்தச் சாதனத்திலிருந்து வெளிப் படும் காற்றின் பருமனளவைக் காண்பதற்காகத் தண்ணீர் நிரம்பிய நிலையில் ஒரு வாயு பியூரெட் தொடர்பு கொண்டிருக்கும் நீண்ட செங்குத்தான குழாயைச் சுற்றி அகன்ற வாயுடைய ஒரு கண்ணாடிக் குழாயின் அடியில் மூலக்கூறெடை எண்ணைக் காணவேண்டிய திரவத்தின் கொதிநிலையைவிட 20° அல்லது 30° அதிகமான கொதிநிலையை உடைய ஒரு திரவத்தை எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும் (படம் 4). வெளிக் குழாயிலுள்ள திரவம் கொதிக்கும்பொழுது அதன் ஆவி நீண்ட செங்குத்தான கண்ணாடிக் குழாயைச் சூழ்ந்துகொண்டு அதன் வெப்பத்தை அதிகப்படுத்தும். எடை தெரிந்த ஒரு சிறு கண்ணாடிக் குப்பியினுள் மூலக் கூறெடை எண்ணைக் காண வேண்டிய திரவத்தை நிரப்பி அதன் எடையைக் காண வேண்டும். இக் குப்பியை நீண்ட செங்குத்தான கண்ணாடிக் குழாயில் போட்டால் குழாயின் அடியிலிருக்கும் பஞ்சின் மேல் விழுந்து வெப்ப நிலை, திரவத்தின் கொதி நிலைக்கு அதிகமாக இருப்பதால், திரவம் உடனே ஆவி யாக மாறி, அதே பருமனள வுள்ள காற்றை வெளியே தள்ளும். இக் காற்று வாயு பியூ ரெட்டில் தண்ணீரைக் கீழே தள்ளிக் கொண்டு மேலே சென்று தங்கும். அப்போது அது குளிர்ச்சி அடைந்து தண்ணீரின் வெப்ப நிலைக்கு மாறும். திரவ ஆவி தண்ணீ ரின் வெப்பநிலையிலும் வாயு மண்டல அழுத்த நிலையிலும் எந்தப் பருமனளவு இருக்குமோ அந்தப் பருமனளவும் வாயு பியூரெட்டில் சேகரித்திருக்கும் காற்றின் பருமனளவும் சமமாகும். திரவத்தின் எடையும், வாயுமண்டல அழுத்த நிலையி லும் தண்ணீரின் வெப்ப நிலையிலும் உள்ள திரவ ஆவியின் பரும னளவும் தெரிந்திருப்பதால், திரவத்தின் மூலக்கூறெடை எண்ணை எளிதில் கணக்கிடலாம். இந்த முறையில் உள்ள



படம்-4

வசதி என்னவென்றால் திரவ ஆவியின் பருமனளவைத் தண்ணீரின் வெப்ப நிலையில் அளப்பதால் வெளிக் குழாயில் கொதிக்கும் திரவத்தின் கொதிநிலை தெரிந்திருக்க வேண்டியதில்லை என்பதாம்.

**கணக்கிடுதல்**

திரவத்தின் எடை $= g$ கிராம்.

சேகரிக்கப்பட்ட காற்றின் பருமனளவு $= V$ க.செ.மீ.

வாயுமண்டல அழுத்தம் $= P$ மி.மீ.

தண்ணீரின் வெப்பநிலை $= t°C = (t+273)°A = T°A.$

இந்த வெப்ப நிலையில் நீராவியின் அழுத்தம் $= p$ மி.மீ.

திட்ட வெப்ப அழுத்த நிலையில் திரவ ஆவியின்

$$\text{பருமனளவு} = \frac{V\times(P-p)\times 273}{760\times T} = V^{o} \text{ க.செ.மீ.}$$

தி.வெ.அ. நிலையில் $V_0$ க.செ.மீ. திரவ ஆவியின் எடை $= g$ கிராம்

$$\therefore \left.\begin{array}{r}\text{தி.வெ.அ. நிலையில் 11,200 க.செ.மீ.}\\ \text{திரவ ஆவியின் எடை}\end{array}\right\} = \frac{11200}{V^{o}}\times g \text{ கிராம்}$$

$$\text{திரவ அடர்த்தி} = \frac{11200\times g}{V_0}$$

**மாதிரிக் கணக்கு**

ஒரு விக்டர் மேயர் சாதனத்தில் 0·512 கிராம் திரவ ஆவி வெளிக்கிளப்பியதால், 15°C வெப்ப நிலையிலும், 750 மி.மீ. அழுத்த நிலையிலும் உள்ள 77·8 க.செ.மீ. காற்று சேகரிக்கப்பட்டது. 15°C வெப்ப நிலையில் நீராவியின் அழுத்தம் 12 மி.மீ. திரவத்தின் மூலக்கூறெடை எண்ணைக் கண்டுபிடி.

வெளிப்படுத்தப்பட்ட காற்றின் பருமனளவு $= 77{\cdot}8$ க.செ.மீ.

அக் காற்றின் வெப்ப நிலை $(273+15)° = 288°A$

அக் காற்றின் அழுத்த நிலை $= 750-12 = 738$ மி.மீ.

தி.வெ.அ. நிலையில் காற்றின் பருமனளவு = தி.வெ.அ. நிலையில்

திரவ ஆவியின் பருமனளவு $= \frac{77 \cdot 8 \times 738 \times 273}{760 \times 288}$ க.செ.மீ.

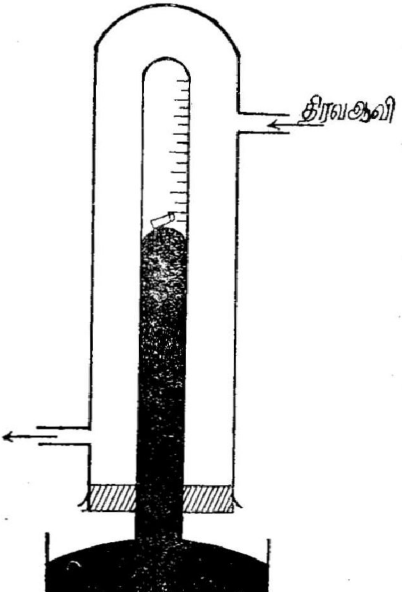
$\left.\frac{77 \cdot 8 \times 738 \times 273}{760 \times 288}\right\}$ க.செ.மீ. பருமனளவுள்ள திரவ ஆவியின் எடை $= 0 \cdot 512$ கிராம்.

22,400 க.செ.மீ. பருமனளவுள்ள திரவ ஆவியின் எடை $\left.\right\} = \frac{22400 \times 0 \cdot 512 \times 760 \times 288}{77 \cdot 8 \times 738 \times 273}$

$= 160 \cdot 2$ கிராம்

திரவத்தின் மூலக்கூறெடை எண் = **160·2 கிராம்.**

**ஹாஃப்மன் முறை** (Hoffmann Method): இம் முறையில் பயன்படும் சாதனம், ஓர் அளவு குறிப்பிட்ட பாதரசத்தால் நிரப்பப்பெற்ற காற்று அழுத்தமானிக் குழாயைச் சுற்றி வேறோர் அகல வாயுடைய குழாயைக் கொண்டதாக இருக்கும். இந்த வெளிக் குழாயில் கொதிக்கும் திரவத்தின் ஆவியை மேலுள்ள பக்கவாட்டுக் குழாயின் மூலம் செலுத்தினால், உள்ளே திட்டமான வெப்ப நிலையை நிலைநிறுத்தலாம் (படம் 5). திட்டமான எடை அறிந்த சுமார் 0·1 கிராம் முதல் 0·3 கிராம் வரை திரவத்தை ஒரு சிறு கண்ணாடிக் குப்பியிலடைத்து கண்ணாடிக் குழாயின் அடிப்பாகம் வழியாகச் செலுத்தினால், பாதரசத்தின் மேல் மட்டத்தைச் சேரும். திரவம் உடனே ஆவியாக மாறி பாதரச மட்டத்தைக் கொஞ்சம் கீழே இறக்கும். பாதரச மட்டம் இறங்கிய தூரம், திரவ ஆவியின் அழுத்தத்திற்குச் சமம். திரவ ஆவியின் பருமன் அளவைக்



படம் 5

குழாயில் குறித்திருக்கும் அளவால் அறியலாம். வெளிக் குழாயினுள் செலுத்துகின்ற திரவ ஆவியின் வெப்ப நிலை தெரிந்திருப்பதால், கண்ணாடிக் குப்பியில் எடுத்த திரவத்தின் மூலக்கூறெடை எண்ணைக் கணக்கிடலாம். இந்த முறையின் முக்கியமான அனுகூலம் என்னவென்றால், திரவம் பாதரச மட்டத்தின்மேல் குறைந்த அழுத்த நிலையில் ஆவியாக மாறுகிறது. இதனால் வெப்ப நிலை திரவத்தின் சாதாரண கொதி நிலையைவிட மிகக் குறைவாக இருக்கலாம். ஆகையால், கொதி நிலைக்குச் சூடு செய்தால், சிதைந்துபோகும் தன்மையுடைய திரவங்களின் மூலக்கூறு எடை எண்களையும் இம் முறையில் கண்டுபிடிக்கலாம்.

**கணக்கிடுதல்**

திரவத்தின் எடை $= W$ கிராம்

காற்றழுத்தமானியிலுள்ள பாதரசத்தின் ஆரம்ப தளமட்டம் $= P_1$ மி.மீ.

காற்றழுத்தமானியிலுள்ள பாதரசத்தின் முடிவுத் தளமட்டம் $= P_2$ மி.மீ.

ஆகையால், திரவ ஆவியின் அழுத்தம் $= (P_1 - P_2) = P$ மி.மீ.

திரவ ஆவியின் பருமனளவு $= V$ க.செ.மீ.

வெளிக்குழாயிலுள்ள திரவ ஆவியின் வெப்ப நிலை $= t°C = (273+t)°A = T°A$

தி.வெ.அ. நிலையில் திரவ ஆவியின் பருமனளவு $= \dfrac{V \times P \times 273}{T \times 760} = V_0$ க.செ.மீ.

$V_0$ க.செ.மீ. திரவ ஆவியின் எடை $= W$ கிராம்.

$\therefore$ 22,400 க.செ.மீ. திரவ ஆவியின் எடை $= \dfrac{22400 \times W}{V_0}$ கிராம்.

திரவத்தின் மூலக்கூறெடை எண் $= \dfrac{22400 \times W}{V_0}$

**மாதிரிக் கணக்கு**

ஒரு ஹாஃப்மன் சாதனத்தில் 0·05 கிராம் திரவத்தை 80°C வெப்ப நிலையில் ஆவியாக்கியதில் பாதரசத்தின் தளமட்டம் 25 செ.மீ. குறைந்தது. திரவ ஆவியின் பருமனளவு 36·2 செ.மீ. திரவத்தின் மூலக்கூறெடை எண்ணைக் காண்க.

திரவ ஆவியின் பருமனளவு = 36·2 க.செ.மீ.

ஆவியின் அழுத்தம் = 250 மி.மீ.

,, வெப்ப நிலை $(273+80)°A = 353°A$

ஆகையால், தி.வெ.அ. நிலையில் ஆவியின் பருமனளவு $= \frac{36 \cdot 2 \times 250 \times 273}{760 \times 353}$ க.செ.மீ.

தி.வெ.அ. நிலையிலுள்ள $\frac{36 \cdot 2 \times 250 \times 273}{760 \times 353}$ க.செ.மீ. ஆவியின் எடை $= 0 \cdot 05$ கிராம்.

∴ தி.வெ.அ. நிலையிலுள்ள 22,400 க.செ.மீ. ஆவியின் எடை $= \frac{22400 \times 0 \cdot 05 \times 760 \times 350}{36 \cdot 2 \times 250 \times 273}$

$= 121 \cdot 6$ கிராம்.

மூலக்கூறெடை எண் = **121·6**

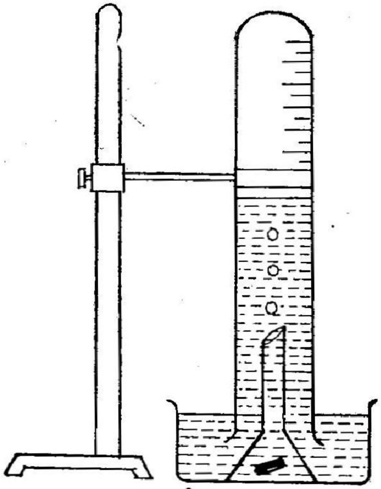
கீழ் அடர்த்தி வரம்பு முறை (Method of limiting densities), விரவுதல் முறை (Diffusion method) ஆகிய இரண்டு முறைகளையும் வாயுக்களின் இயக்கப் பண்புக் கொள்கை என்னும் அத்தியாயத்தில் காணலாம்.

## சமான எடை எண்கள் காணும் முறைகள்

1. **ஹைட்ரஜனை அமிலத்திலிருந்து இடப்பெயர்ச்சி செய்யும் முறை :** இந்த முறையைக் கொண்டு அயம், நாகம், வெள்ளீயம், மக்னீஷியம், அலுமினியம் ஆகிய உலோகங்களின் சமான எடை எண்களைக் கணக்கிடலாம். திட்டமான எடையுள்ள

உலோகத்தை, நீர்த்த அமிலத்தில் வினைபுரிய விட்டு, வெளிப்படும் ஹைட்ரஜன் வாயுவின் பருமனளவைத் தெரியலாம். ஹைட்ரஜன் வாயுவின் பருமனளவிலிருந்தும், உலோகத்தின் எடையிலிருந்தும், உலோகத்தின் சமான எடை எண்ணைக் கணக்கிடலாம்.

கண்ணாடிக் குவளையில் தண்ணீரை எடுத்து அதன் அடியில் எடை தெரிந்த சிறு உலோகத் துண்டை வைத்து, ஒரு கண்ணாடிப் புனலை அதன் மேல் கவிழ்த்து வைக்க வேண்டும். வாயு பியூரெட்டைத் தண்ணீரால் நிரப்பிப் புனலின் காம்பின் மேல் படத்தில் காட்டியபடி கவிழ்த்துவிடவேண்டும். மெதுவாகப் புனலைச் சிறிது உயர்த்தி, அதனுள் அடர்ந்த ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தை விட்டு, உடனே மூடிவிட வேண்டும். அமிலம் உலோகத்துடன் கூடி ஹைட்ரஜன் வாயுவை வெளிப்படுத்தும். வாயு குமிழிகளாகப் பியூரெட்டின் மேல்பாகத்தில் சேரும். வினை முடிந்தவுடன் பியூரெட்டின் வாயைப் பெருவிரலால் மூடி, ஓர் உயர்ந்த அகல வாயுள்ள கண்ணாடிக் குழாய் நிறையத் தண்ணீரை எடுத்து அதில் அமுக்கிவிட வேண்டும். தண்ணீரின் மட்டம் உள்ளேயும் வெளியேயும் சமமாக இருக்கும்படி பியூரெட்டைப் பிடித்துக் கொண்டு ஹைட்ரஜன் வாயுவின் பருமனளவைக் குறித்துக் கொள்ள வேண்டும். பியூரெட்டில் இருக்கும் வாயுவின் அழுத்தம் வாயு மண்டலத்தின் அழுத்தத்திற்குச் சமம். ஹைட்ரஜன் வாயுவின் பருமனளவை தி.வெ.அ. நிலைக்கு மாற்றவேண்டும். தி.வெ.அ. நிலையில் 11,200 க.செ.மீ. ஹைட்ரஜன் வாயுவை இடப்பெயர்ச்சி செய்யும் உலோக எடையே அதன் சமான எடை எண்ணாகும்.



படம்-6

**மாதிரிக் கணக்கு**

27°C வெப்ப நிலையிலும், 756·7 மி.மீ. அழுத்த நிலையிலும் உள்ள 49 க.செ.மீ. ஹைட்ரஜன் வாயுவை,

**0·112 கிராம் உலோகம் நீர்த்த அமிலத்திலிருந்து வெளியாக்கியது. உலோகத்தின் சமான எடை எண்ணைக் கணக்கிடு. (27°C வெப்ப நிலையில் நீராவியின் அழுத்தம் 26·7 மி.மீ.)**

ஹைட்ரஜன் வாயுவின் பருமனளவு = 49 க.செ.மீ.

„ „ அழுத்தம் = 756·7 − 26·7 = 730 மி.மீ.

„ „ வெப்பநிலை = 273 + 27 = 300°A

தி.வெ.அ. நிலையில் ஹைட்ரஜன் வாயுவின் பருமனளவு $\Big\} = \dfrac{49 \times 730}{300} \times \dfrac{273}{760}$ க.செ.மீ.

தி.வெ.அ. நிலையில் $\dfrac{49 \times 730 \times 273}{300 \times 760}$ க.செ.மீ. ஹைட்ரஜன், 0·112 கிராம் உலோகத்தால் இடப்பெயர்ச்சி செய்யப்பட்டது.

ஆகையால், தி.வெ.அ. நிலையில் 11,200 க.செ.மீ. ஹைட்ரஜன் வாயுவை இடப்பெயர்ச்சி செய்யும் உலோகத்தின் எடை $= \dfrac{11{,}200 \times 0{\cdot}112 \times 300 \times 760}{49 \times 730 \times 273} = 29{\cdot}4$ கிராம்.

உலோகத்தின் சமான எடை எண் = **29·4**

2. **ஆக்ஸைடு முறை:** உலோகத்தை ஆக்ஸிஜனுடன் சூடு செய்தாவது ஆக்ஸிஜன் அதிகமாக உள்ள உலோக நைட்ரேட் போன்ற சேர்மங்களைச் சூடு செய்தாவது ஒரு திட்டமான தெரிந்த எடையுள்ள உலோகத்தை, உலோக ஆக்ஸைடாக மாற்றி அதன் எடையைக் காணவும். இரு எடைகளுக்குமுள்ள வித்தியாசம் ஆக்ஸிஜனுடைய எடையைக் கொடுக்கும். 8 எடைப் பாகங்கள் ஆக்ஸிஜனுடன் கூடும் உலோகத்தின் எடைப் பாகங்கள், அதன் சமான எடை எண்ணைக் கொடுக்கும். இந்த முறையால் தாமிரம், மக்னீஷியம் முதலிய உலோகங்கள் கரி, கந்தகம் போன்ற அலோகங்கள் இவைகளின் சமான எடை எண்களைக் கணக்கிடலாம்,

3. **குளோரைடு முறை:** காரீயம் போன்ற உலோகங்கள், அமிலத்துடன் கூடி ஹைட்ரஜனையும் கொடுப்பதில்லை; ஆக்ஸிஜனுடன் நேரடியாகக் கூடி ஆக்ஸைடையும் கொடுப்பதில்லை. ஆகையால், திட்டமான எடையுள்ள உலோகத்தை முதலில் நைட்ரிக் அமிலத்தில் வினைபுரிய விட்டு, வரும் நைட்ரேட் கரைசலில் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தை விட்டு, உலோகக் குளோரைடைத் தயார் செய்து அதன் எடையைக் காணவும். இரண்டு எடைகளுக்குமுள்ள வேறுபாடு குளோரினின் எடையைக் கொடுக்கும். 35·5 எடைப் பாகங்கள் குளோரினுடன் கூடும் உலோக எடைப் பாகங்கள் உலோகத்தின் சமான எடை எண்ணாகும்.

4. **ஓர் உலோகத்தால் மற்றோர் உலோகத்தைப் பதிலீடு செய்தல் முறை:** சில உலோக உப்புக் கரைசல்களுடன் வேறு சில உலோகங்களைப் போட்டால், வேதி மாற்றங்கள் நடந்து, உப்புக் கரைசலிலுள்ள உலோகம் வெளிப்பட்டு நாம் சேர்த்த உலோகம் கரையும். வெள்ளி நைட்ரேட் கரைசலிலிருந்து தாமிரம் வெள்ளியை வெளிப்படுத்தும். அதேபோல் அயம், நாகம் இரண்டு உலோகங்களும் தாமிர சல்ஃபேட்டுக் கரைசலிருந்து தாமிரத்தை வெளிப்படுத்தும். ஒரு சமான எடை எண்ணுள்ள கரையும் உலோகம், ஒரு சமான எடை எண்ணுள்ள வெளியாகும் உலோகத்தை வெளிப்படுத்தும். ஆகையால், ஒரு திட்டமான எடையுள்ள ஓர் உலோகத்தை மற்ற உலோகக் கரைசலில் வினைபுரிய விட்டு வெளிப்படும் உலோகத்தின் எடையைக் காணவும். ஓர் உலோகத்தின் சமான எடை எண் தெரிந்தால், மற்ற உலோகத்தின் சமான எடை எண்ணைக் கீழ்க்காணும் சமன்பாட்டின் உதவியால் கணக்கிடலாம்.

$$\frac{\text{கரையும் உலோகத்தின் எடை}}{\text{வெளிப்படும் உலோகத்தின் எடை}} = \frac{\text{கரையும் உலோகத்தின் சமான எடை எண்}}{\text{வெளிப்படும் உலோகத்தின் சமான எடை எண்}}$$

5. **ஃபாரடேயின் இரண்டாவது மின் பகுப்பு விதியைப் பயன்படுத்தும் முறை:** ஃபாரடேயின் இரண்டாவது விதியாவது: வெவ்வேறு மின்பகு பொருள் (Electrolyte) கரைசல்களில் ஒரே அளவு மின்னோட்டம் செலுத்தப்பட்டால், வெளிவிடப்பட்ட பொருள்களின் எடை அப் பொருள்களின் வேதி சமான எடை எண்களுக்கு நேர் விகிதங்களிலிருக்கும்.

ஒரே அளவு மின்னோட்டத்தை வெள்ளி மின்முறிகலம், தாமிர மின்முறிகலம்: இவைகளின் வழியே செலுத்தி

வெளிப்படும் வெள்ளி, தாமிரம் இவைகளின் எடைகளைக் கண்டு, கீழே காணும் சமன்பாட்டின் உதவியால், ஓர் உலோகத்தின் சமான எடை எண் தெரிந்திருந்தால், மற்ற உலோகத்தின் சமான எடை எண்ணைக் கணக்கிடலாம்.

$$\frac{\text{வெளிப்படும் வெள்ளியின் எடை}}{\text{வெளிப்படும் தாமிரத்தின் எடை}} = \frac{\text{வெள்ளியின் சமான எடை எண்}}{\text{தாமிரத்தின் சமான எடை எண்}}$$

வெளிப்படும் பொருள் வாயுவாக இருப்பின், வாயுவைச் சேகரித்து அதன் பருமனளவைத் தி.வெ.அ. நிலைக்கு மாற்றி, அதன் சமான எடை எண்ணைக் கணக்கிடலாம்.

6. **ஒரு பொருளை வேதிமாற்றத்தால் மற்றொன்றாக மாற்றிக் கணக்கிடும் முறை :** சமான எடை எண் காணவேண்டிய உலோகத்தின் சேர்மத்தை வேதி மாற்றத்தால் மற்றொரு சேர்மமாக மாற்றவும். எடுத்துக்கொண்ட சேர்மத்தின் எடையும், உண்டான சேர்மத்தின் எடையும், சில மூலகங்களின் சமான எடை எண்களும் தெரிந்திருந்தால், உலோகத்தின் சமான எடை எண்ணைக் கணக்கிடலாம். ஆகவே, ஓர் உலோகத்தின் குளோரைடை சல்ஃபேட்டாக மாற்றி உலோகத்தின் சமான எடை எண்ணைக் காணலாம்.

**உதாரணம் :** நீரிற் கரையும் எடை தெரிந்த உலோகக் குளோரைடு உப்புக் கரைசலில் நீர்த்த சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தை விட்டு, கிழ்ப்படியும் உலோக சல்ஃபேட்டின் எடையைக் கணக்கிட வேண்டும்.

உலோகக் குளோரைடின் எடை x கிராம் என்றும், உலோக சல்ஃபேட்டின் எடை y கிராம் என்றும் கொள்வோம். குளோரினின் சமான எடை எண் 35·5; சல்ஃபேட்டு மூலத்தின் சமான எடை எண் $\frac{96}{2} = 48$. ஆகையால், $\frac{x}{y} = \frac{E+35\cdot5}{E+48}$. இந்தச் சமன்பாட்டில் E என்பது உலோகத்தின் சமான எடை எண்.

**மாதிரிக் கணக்கு 1**

0·208 கிராம் எடையுள்ள உலோகக் குளோரைடுடன் நீர்த்த சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்ததில் 0·233 கிராம் உலோக

**சல்ஃபேட்டுக் கிடைத்தது. உலோகத்தின் சமான எடை எண்ணைக் காணவும்.**

உலோகத்தின் சமான எடை எண்ணை E என்று வைத்துக் கொள்வோம்.

அப்படியானல், $\frac{0{\cdot}208}{0{\cdot}233} = \frac{E+35{\cdot}5}{E+48}$. $\therefore$ E = 237.

உலோகத்தின் சமான எடை எண் = 237.

**மாதிரிக் கணக்கு 2**

0·133 கிராம் உலோகக் குளோரைடுடன் வெள்ளி நைட்ரேட் உப்புக் கரைசலைச் சேர்த்ததில் 0·43 கிராம் வெள்ளிக் குளோரைடு கிடைத்தது. உலோகத்தின் சமான எடை எண்ணைக் கணக்கிடு. உலோகத்தின் சமான எடை எண்ணை E என்று வைத்துக் கொள்வோம்.

அப்படியானல், $\frac{0{\cdot}133}{0.43} = \frac{E+35{\cdot}5}{108+35{\cdot}5}$. $\therefore$ E = 9.

உலோகத்தின் சமான எடை எண் = 9.

## அணுக்களின் எடை எண்களைக் காணும் முறைகள்

### 1. கானிஸ்ஸாரோ முறை (The Canizzaro Method)

இந்த முறையில் அவாகாட்ரோ கொள்கை பயன்படுத்தப் படுகிறது. இந்த முறையின் அடிப்படை வருமாறு :

அணு எடை எண் காணவேண்டிய தனிமத்தின் எளிதில் ஆவியாகக்கூடிய பல சேர்மங்களைத் தயாரித்து, அவாகாட்ரோ கொள்கையைப் பயன்படுத்தி, அவைகளின் மூலக்கூறெடை எண்களைக் கணக்கிடவேண்டும். பிறகு ஒரு கிராம் மூலக்கூறெடை அளவுள்ள கூட்டுப் பொருளில் எவ்வளவு தனிமத்தின் எடை இருக்கிறது என்று அத்தனை சேர்மங்களிலும் கணக்கிட்டுப் பின்வரும் வகையில் வரிசைப்படுத்த வேண்டும்.

**கரியின் அணு எடை எண்ணைக் கணக்கிடுதல்**

| சேர்மத்தின் பெயர் | மூலக்கூறெடை எண் | ஒரு மூலக்கூறெடை எண் சேர்மத்தில் உள்ள தனிமத்தின் எடை |
|---|---|---|
| மீத்தேன் | 16 | 12 |
| பென்ஸீன் | 78 | 72 |
| ஈதைல் சாராயம் | 46 | 24 |
| கார்பன் மாேனாக்ஸைடு | 28 | 12 |
| கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு | 154 | 12 |
| குளோரஃபார்ம் | 118·5 | 12 |

கடைசி வரிசையில் காணும் எண்களுள் மிகச் சிறிய எண்ணைக் கரியின் அணு எடை எண்ணாகக் கொள்ளவேண்டும்.

இந்த முறை வெற்றி பெறவேண்டுமானால், அணு எடை எண் காணவேண்டிய தனிமத்தைக் கொண்ட சேர்மங்களை ஏராளமாகத் தயார்செய்ய வேண்டும். அப்பொழுதுதான் ஏதாவது ஒரு சேர்மத்திலாவது ஒரு மூலக்கூறெடை எண் சேர்மத்தில் ஓர்அணு எடை எண் தனிமம் இருக்கலாம் என்று உறுதியாக நம்பலாம். ஆகையால், கடைசி வரிசையில் காணும் எண்களில் 12 என்ற எண்தான் மிகச் சிறிய எண். அதுவே கரியின் அணு எடை எண்ணாகும்.

## 2. டுலாங், பெட்டிட் விதி (Dulong and Petit Law)

இவ்விரு விஞ்ஞானிகளும் வகுத்த விதியாவது: 'திடத் தன்மையிலுள்ள தனிமத்தின் அணு எடை எண், சுயவெப்பம் இரண்டின் பெருக்குத் தொகை தோராயமாக 6·4'· பெரிலியம், போரான், கரி, மற்றும் சிலிக்கான் ஆகிய தனிமங்கள் விதிவிலக்காகும்.

ஆகையால், ஒரு தனிமத்தின் சுயவெப்பம் தெரிந்தால், அதன் தோராயமான அணு எடை எண்ணைக் கணக்கிடலாம். தனிமத்தின் சமான எடை எண் தெரிந்தால், அதன் தோராயமான இணைதிறனைக் கணக்கிடலாம். இணைதிறனை முழு எண்ணாக மாற்றி, சமான எடை எண்ணால் பெருக்கினால், சரியான அணு எடை எண் கிடைக்கும்.

**மாதிரிக் கணக்கு**

ஓர் உலோகக் குளோரைடில் 48·1 சதவிகிதம் குளோரின் இருக்கிறது. உலோகத்தின் சுயவெப்பம் 0·053. உலோகத்தின் அணு எடை எண் என்ன?

உலோகத்தின் தோராயமான

$$\text{அணு எடை எண்} = \frac{6 \cdot 4}{0 \cdot 053} = 118 \cdot 9.$$

குளோரைடில் குளோரின் சதவிகிதம் = 48·1.

ஆகையால், உலோகத்தின் சதவிகிதம் = 100 – 48·1 = 51·9.

உலோகத்தின் சமமான

$$\text{எடை எண்} = \frac{35.46 \times 51.9}{48 \cdot 1} = 38 \cdot 25.$$

$$\text{உலோகத்தின் தோராயமான இணைதிறன்} = \frac{118 \cdot 9}{38 \cdot 25} = 3 \cdot 1.$$

உலோகத்தின் சரியான இணைதிறன் = 3.

உலோகத்தின் சரியான அணு எடை எண் = 38·25 × 3 = 114·75

### 3. ஒத்த வடிவுடைமை விதிமுறை (Method based on the Law of Isomorphism)

ஜெர்மன் விஞ்ஞானியான மிட்சர்லிட்ச் என்பார், ஒத்த தோற்றமுடைய சில பொருள்கள், ஒன்றோடொன்று இணைந்து கலப்புப் படிகங்களாகவும் (Mixed crystals), ஒன்றின் படிகத்தின்மேல் மற்றொன்று வளரும் குணமுடையதாகவும் இருக்கக் கண்டார். இப்பொருள்களுக்கு ஒத்த வடிவமுள்ள படிகங்கள் என்று பெயரிட்டார். இப் பொருள்களின் பௌதிக, வேதிக் குணங்களும் அவைகளின் வாய்பாடுகளும் ஒரே மாதிரியாகவும், ஒன்றின் மூலக்கூறிலுள்ள தனிமங்களின் எண்ணிக்கைக்குச் சமமாகவும் இருக்கும். இவைகளையெல்லாம் கருத்திற் கொண்டு அவர் வெளியிட்ட விதியாவது: ‘இரண்டு பொருள்கள் ஒத்த வடிவுள்ளவையாக இருந்தால், அதாவது, ஒரே

மாதிரியான படிக அமைப்புள்ளவையாக இருந்தால், அவற்றின் மூலக்கூறுகளில் உள்ள ஒத்த தனிமங்களின் எண்ணிக்கை சமமாகவும், அத்தனிமங்கள் ஒன்றோடொன்று ஒரேமாதிரியாக இணைந்தும் இருக்கும்.'

பொட்டாஷ் ஆலமும் குரோம் ஆலமும் ஒத்த வடிவுடையவை. ஏனெனில், அவை ஒரே படிக வடிவுடையவையாகவும், இரண்டும் இணைந்து கூட்டுப் படிகம் கொடுப்பனவாகவும், ஒரு படிகத்தின் கரைசலில் மற்றொன்று படிக வளர்ச்சியுடையதாகவும் இருக்கின்றன. மேலும், இரண்டின் வேதி வாய்பாடுகள் ஒரே மாதிரியாகவும், ஒன்றின் மூலக்கூறிலுள்ள தனிமங்களின் எண்ணும் அவைகள் ஒன்றோடொன்று பின்னப்பட்டிருக்கும் முறையும் மற்றதன் மூலக்கூறிலும் காணப்படுவதாகவும் இருக்கின்றன. ஒத்த வடிவுடைய மற்றப் படிகங்களாவன : $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; $RbCl$—$KCl \cdot KClO_4$—$KMnO_4$ ; $MgSO_4$ $7H_2O$—$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

இந்த விதியின் எதிர்மறை உண்மையன்று; அதாவது, ஒத்த வேதி வாய்பாடுகளும் குணங்களுமுள்ள படிகங்கள் அடிக்கடி ஒத்த வடிவுடையவையாக இருப்பதில்லை. உதாரணமாக,

$NaNO_3$—$KNO_3$ ; $MgCO_3$—$SrCO_3$

இந்த விதியைப் பயன்படுத்திச் சில தனிமங்களின் அணு எடை எண்களைக் கணக்கிடலாம். ஒத்த வடிவுடைய படிகங்களில், தனிமங்களில் ஒன்றின் அணுவின் இடத்தை மற்றொன்றின் அணு நிரப்பும். இவ்விரு தனிமங்களின் இடப்பெயர்ச்சி செய்யும் எடைகளின் விகிதங்கள் அத்தனிமங்களின் அணு எடை எண் விகிதங்களுக்குச் சமமாயிருக்கும். ஆகையால், ஒரு தனிமத்தின் அணு எடை எண் தெரிந்தால் மற்றொரு தனிமத்தின் அணு எடை எண்ணைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டினால் கணக்கிடலாம்:

$$\frac{\text{இடப்பெயர்ச்சி செய்யும் தனிமத்தின் (A) எடை}}{\text{இடம்பெயரும் தனிமத்தின் (B) எடை}} = \frac{\text{A-ன் அணு எடை எண்}}{\text{B-ன் அணு எடை எண்}}$$

**மாதிரிக் கணக்கு**

35·75 சதவிகிதம் செலினியம் கொண்ட பொட்டாசியம் செலினேட்டும் பொட்டாசியம் சல்ஃபேட்டும் ஒத்த வடிவுடையவை. செலினியத்தின் அணு எடை எண்ணைக் கண்டுபிடி.

பொட்டாசியம் சல்ஃபேட்டின் வாய்பாடு $K_2SO_4$.

ஆகையால், பொட்டாசியம் செலினேட்டின் வாய்பாடு $K_2SeO_4$.

செலினியத் தனிமத்தின் அணு எடை எண் x என்று கொண்டால், செலினிய சல்ஃபேட்டின் மூலக்கூறெடை எண் $= (39 \times 2) + x + (16 \times 4) = x + 142$.

∴ செலினிய சல்ஃபேட்டில் செலினியத்தின் சதவிகிதம் $= \dfrac{x}{x+142} \times 100$

ஆகையால், $\dfrac{x}{x+142} \times 100 = 35{\cdot}75$ ;

$100\,x = 35{\cdot}75\,x + (35{\cdot}75 \times 142)$ அல்லது $x = 79$ ;

செலினியத்தின் அணு எடை எண் $= 79$.

**இதர முறைகள்**

மெண்டலீவின் தனிமங்களின் ஆவர்த்தன விதியைப் பயன்படுத்தியும், ஆஸ்டன் பொருண்மை நிரல்வரையியைப் (Mass Spectrograph) பயன்படுத்தியும் அணு எடை எண்களைக் கணக்கிடும் முறைகளை அனங்கக வேதியியல் நூலில் காணலாம்.

T. W. ரிச்சர்ட்ஸ், மற்றும் J. S. ஸ்டாஸ் ஆகிய இரு விஞ்ஞானிகளும் வேதி முறைகளைப் பயன்படுத்தி அணு எடை எண்களைக் கணக்கிட்டனர். அவர்கள் வெகு நுட்பமான தராசுகளைப் பயன்படுத்தியும், மிகக் கவனத்துடன் சுத்திகரிக்கப்பட்ட வேதிப்பொருள்களைப் பயன்படுத்தியும், சோதனைகளில் சாதாரணமாகக் காணப்படுகின்ற பிழைகளை உன்னிப்போடு தவிர்த்தும், உலகிலுள்ள விஞ்ஞானிகள் அனைவரும் ஏற்றுக் கொள்ளும்படி பல தனிமங்களின் அணு எடை எண்களை வெளியிட்டார்கள். அணு எடை எண்களைக் கண்டறியும் சிறந்த முறைகளுக்காக T. W. ரிச்சர்ட்ஸுக்கு நோபல் பரிசு வழங்கப்பட்டது.

## பயிற்சி

1. 0·125 ஆம்பியர் மின்னோட்டம், 20 நிமிடங்களுக்கு ஓர் உலோக உப்பின் கரைசல் வழியாகச் செலுத்தியதில் 0·1677 கிராம் உலோகம் படிந்தது. உலோகத்தின் சுயவெப்பம் 0·0556. உலோகத்தின் அணு எடை எண் என்ன ? (விடை—108)

2. 0·1 கிராம் உலோகம் நீர்த்த அமிலத்தில் வினைபுரிந்து, 27°C வெப்ப நிலையிலும் 600 கி.மீ. அழுத்த நிலையிலுமுள்ள 173 க.செ.மீ. ஹைட்ரஜனை வெளியாக்கியது. 0·1 கிராம் உலோகக் குளோரைடை அதே வெப்ப அழுத்த நிலையில் ஆவியாக மாற்றியதில் 12·05 க.செ.மீ. ஆவி கிடைத்தது. உலோகத்தின் அணு எடை எண்ணையும், அதன் குளோரைடின் வேதி வாய்பாட்டையும் கண்டுபிடி. (விடை—27; $MCl_3$)

3. ஓர் உலோகம் மூன்று குளோரைடுகளைக் கொடுக்கிறது. அவைகளில் குளோரின் விகிதமாவது 23·59%, 38·17%, 48·08%. உலோகத்தின் சுயவெப்பம் 0·056. ஆனால், அதன் அணு எடை எண்ணையும், குளோரைடுகளின் வாய்பாடுகளையும் கண்டுபிடி.

(விடை : 115; $MCl_1$, $MCl_2$, $MCl_3$)

4. விக்டர் மேயர் முறையில் 15° வெப்ப நிலையிலும், 763 மி.மீ. அழுத்த நிலையிலும் 170 க.செ.மீ. காற்றை, 0·406 கிராம் எடையுள்ள ஒரு திரவப் பொருள் ஆவியாக மாற்றி வெளித் தள்ளியது. திரவத்தின் மூலக்கூறெடை எண்ணைக் கண்டுபிடி.

(விடை: 57·2)

5. ஒரு சேர்மத்திலுள்ள தனிமங்களின் விகிதங்களாவன : C = 39·98%, H = 6·72%, O = 53·3%. 0·151 கிராம் எடையுள்ள சேர்மத்தை விக்டர் மேயர் முறையில் ஆவியாக்கியதில், 25°C வெப்ப நிலையிலும் 745 மி.மீ. அழுத்த நிலையிலும் 33·8 க.செ.மீ. காற்றை வெளியாக்கியது. சேர்மத்தின் மூலக்கூறெடை எண்ணையும் வேதி வாய்பாட்டையும் காண்க.

(விடை : 115·1, $C_4H_8O_4$)

6. ஹாஃப்மன் முறையில் குளோரஃபார்மின் மூலக் கூறெடை எண்ணைக் கணக்கிடும்பொழுது கிடைத்த புள்ளி

விவரம் பின் வருமாறு :

| | |
|---|---|
| குப்பியில் எடுத்த திரவத்தின் எடை | = 0·2704 கிராம் |
| ஆவியின் பருமனளவு | = 110 க.செ.மீ. |
| ஆவியின்வெப்ப அளவு | = 99·6°C |
| வாயுமண்டல அழுத்தம் | = 747 மி. மீ. |
| குழாயில் பாதரசத்தின் தளமட்ட உயரம் | = 285·2 மி.மீ. |

குளோரஃபார்மின் மூலக்கூறெடை எண் என்ன ?

(விடை: 123·7)

7. 0·5 கிராம் உலோகக் கார்பனேட்டைச் சூடு செய்ய, 758 மி.மீ. அழுத்த நிலையிலும் 30°C வெப்ப நிலையிலும் பாதரசத்தின்மேல் சேகரிக்கும்பொழுது 126 க.செ.மீ. கார்பன் டைஆக்சைடு வாயுவைக் கொடுத்தது. உலோகத்தின் சமான எடை எண் என்ன ? (விடை : 20)

8. வெனேடியம் குளோரைடின் மூலக்கூறெடை எண்ணை டூமாஸ் முறையில் கண்டுபிடிக்கும்போது கிடைத்த தகவல்களாவன :

| | |
|---|---|
| டூமாஸ் குமிழின் எடை (காற்றுடன்) | = 24·4722 கிராம் |
| ,, ,, ,, (ஆவியுடன்) | = 25·0102 ,, |
| வாயு மண்டல அழுத்தம் 760 மி.மீ. வெப்ப நிலை | = 9°C |
| குழாயை மூடும்போது வெப்ப நிலை | = 215°C |
| ,, ,, வாயுமண்டல அழுத்த நிலை | = 762 கி.மீ. |
| டூமாஸ் குமிழின் எடை (தண்ணீருடன்) | = 194·0 கிராம் |

காற்றின் அடர்த்தி தி.வெ.அ. நிலையில் 0·001293 கிராம்/க.செ.மீ. வெனேடியம் குளோரைடின் மூலக்கூறெடை எண்ணைக் காண்க. (விடை: —176·1)

9. படிக நீருள்ள ஓர் உலோக சல்ஃபேட் உப்பில் உலோகத்தின் சதவிகிதம் = 22·64. உலோக சல்ஃபேட் படிக நீருள்ள மக்னீஷிய சல்ஃபேட்டுடன் ஒத்த வடிவுடையதாக இருக்கிறது. உலோகத்தின் அணு எடை எண் என்ன ?

(விடை: — 65)

10. 0·398 கிராம் எடையுள்ள ஓர் உலோக ஆக்சைடைச் சூடு செய்து ஹைட்ரஜன் வாயுவைச் செலுத்த, 0·09 கிராம் தண்ணீர் கிடைத்தது. உலோகத்தின் சமான எடை எண் என்ன ? (விடை: — 31·8)

11. ஒரு கிராம் உலோகக் குளோரைடு கரைந்த கரைசலில் வெள்ளி நைட்ரேட்டைக் கலக்கும்பொழுது 2·11 கிராம் வெள்ளிக் குளோரைடு படிந்தது. உலோகத்தின் சமான எடை எண் என்ன ? (விடை : 32·5)

12. 0·4689 கிராம் எடையுள்ள ஓர் உலோக ஆக்சைடை ஆக்ஸிஜன் இறக்கம் செய்ய (Reduction) 0·2486 கிராம் உலோகம் கிடைத்தது. உலோக சல்ஃபேட்டு, கார உலோக (alkali metal) சல்ஃபேட்டுடன் கூடிக் கலப்புப் படிக சல்ஃபேட்டைக் கொடுக்கிறது. இந்த உப்பும் பொட்டாஷ் ஆலமும் ஒத்த வடிவுடையவையானல், உலோகத்தின் அணு எடை எண் என்ன ? (விடை : 69·72)

13. 0·560 கிராம் எடையுள்ள ஓர் உலோகத்தை நீர்த்த அமிலத்துடன் சேர்க்கும்போது 16°C வெப்ப நிலையிலும் 750 மி.மீ. அழுத்த நிலையிலும் உள்ள 575 க.செ.மீ. ஹைட்ரஜன் வாயு வெளியாயிற்று. உலோகத்தின் சுயவெப்பம் 0·25. உலோகத்தின் அணு எடை எண்ணையும், அதன் ஆக்சைடில் எத்தனை சதவிகிதம் ஆக்ஸிஜன் இருக்கிறது என்பதையும் கண்டுபிடி. (விடை : 23·84 ; 40·16%)

14. எளிதில் ஆவியாகக்கூடிய ஓர் உலோகத்தின் சமான எடை எண் 100·3. அதன் சுயவெப்பம் 0·033. 500°C வெப்ப நிலையிலும் 760 மி.மீ. அழுத்த நிலையிலும் 0·25 கிராம் உலோகம் 79·5 க.செ.மீ. ஆவியைக் கொடுத்தது. உலோகத்தின் அணு எடை எண்ணையும், ஆவிநிலையில் உலோகத்தின் மூலக்கூறெடை எண்ணையும் கணக்கிடு. (விடை: —200·6 ; 199·4)

15. ஓர் உலோகம் 35·52%, மற்றும் 42·35% குளோரின் கொண்ட இரு குளோரைடுகளைக் கொடுக்கிறது. அதன் வெப்பம் 0·032. உலோகத்தின் அணு எடை எண் என்ன ? (விடை : 193·1)

16. 0·256 கிராம் உலோக சல்ஃபேட்டு உப்புக் கரைசலுடன் மிகுதியாக பேரியம் குளோரைடு கரைசலைக் கலக்கும் போது 0·525 கிராம் பேரியம் சல்ஃபேட்டு படிந்தது. உலோகத்தின் அணு எடை எண் என்ன ? (விடை : 65·42)

17. திடநிலையிலுள்ள கார்பன் டைஆக்சைடின் அடர்த்தி ஒரு க.செ.மீ.க்கு 1·53 கிராம். 15°C வெப்ப நிலையிலும் 760 மி.மீ. அழுத்த நிலையிலும் 1 க.செ.மீ. திட கார்பன் டைஆக்சைடிலிருந்து எவ்வளவு கார்பன் டைஆக்சைடு வாயு கிடைக்கும்?

(விடை : 903·6 க.செ.மீ.)

18. ஒரு விக்டர் மேயர் முறையில் கிடைத்த விவரமாவது :

| | | |
|---|---|---|
| திரவத்தின் எடை | = | 0·22 கிராம் |
| ஆவியின் பருமனளவு | = | 45 க.செ.மீ. |
| தண்ணீரின் வெப்ப நிலை | = | 20°C |
| வாயுமண்டல அழுத்தம் | = | 755 மி.மீ. |

திரவத்தின் மூலக்கூறெடை எண் என்ன?

(விடை : 117)

19. 11·88%, மற்றும் 21·23% ஆக்ஸிஜன் எடை கொண்ட இரண்டு ஆக்சைடுகளைக் கொடுக்கும் ஓர் உலோகத்தின் சுய வெப்பம் 0·054. உலோகக் குளோரைடின் ஆவி அடர்த்தி சுமாராக 130. உலோகத்தின் அணு எடை எண் என்ன? உலோக ஆக்ஸைடுகள், உலோகக் குளோரைடுகள் இவைகளின் வாய்பாடு என்ன?

(விடை : 118·7; MO, $MO_2$, $MCl_4$)

# 3. வாயுக்கள்

பொருள், திண்ம, நீர்ம, மற்றும் வாயு நிலைகளில் காணப்படுகிறது. ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையிலும் அழுத்த நிலையிலும் திடப்பொருள் என்பது திட்டமான பருமனளவும் உருவும் பெற்றிருக்கும். அடுத்து, திடப்பொருள், படிகவடிவத்தில் இருக்கும். அதாவது, அதிலுள்ள அணுக்களும் மூலக்கூறுகளுமோ அல்லது அயனிகளோ ஒழுங்காக அடுக்கப்பட்டுச் சீரான வடிவத்தைக் கொடுக்கின்றன. திரவ நிலைக்குத் திட்டமான உருவம் கிடையாது. வாயுக்களுக்குத் திட்டமான பருமனளவும் கிடையாது; உருவமும் கிடையாது. திரவங்களையும் வாயுக்களையும் பாய்மங்கள் (Fluids) என்பார்கள். ஒரு திரவம், தான் இருக்கும் கலத்தின் உருவத்தைப் பெறும்; ஆனால், பருமனளவு மாறாது. ஒரு வாயு எப்பொழுதும் எந்தக் கலத்திலிருந்தாலும் அதை முழுவதும் நிரப்பிவிடும். மற்றும், வாயுவானது வரம்பில்லாமல் பரவும் தன்மை பொருந்தியது; அதே விதமாக, அழுத்தினால் பெரிதும் பருமனில் குறையும் தன்மையும் உடையது. திரவங்களையும் திடப் பொருள்களையும் அழுத்தத்தால் பருமனை அதிகமாகக் குறைக்க முடியாது.

## வாயுக்களின் விதிகள்

### பாயில் விதி (Boyle's Law)

ராபர்ட் பாயில் என்னும் விஞ்ஞானி, திட்டமான வெப்ப நிலைகளில், பல அழுத்த நிலைகளில் குறிப்பிட்ட எடையுள்ள வாயுவின் பருமனளவுகளை அளந்தார். அவர் கண்ட முடிவாவது: 'குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில் குறிப்பிட்ட எடையுள்ள வாயுவின் பருமனும் அதன் அழுத்தமும் எதிர்விகித சமமாக இருக்கும்.'

இதைக் கணித முறையில் கூறும்போது,

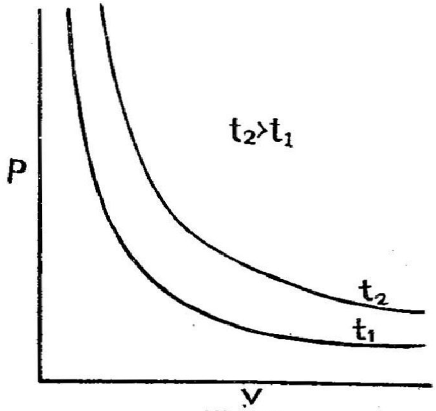
$$V \propto \frac{1}{P} \quad \text{(நிலையான வெப்ப நிலையில்)}$$

அல்லது

$V = \frac{K_1}{P}$. இந்தச் சமன்பாட்டில் V என்பது வாயுவின் பருமனையும், P என்பது அழுத்தத்தையும், $K_1$ என்பது ஒரு மாறிலியையும் (ஒரு மாறாத மதிப்பு உள்ள எண்ணையும்) குறிக்கின்றன. இதில் $K_1$ன் மதிப்பு, வாயுவின் எடையையும் வெப்ப நிலையையும் பொறுத்திருக்கிறது. ஆகையால், ஒரு குறிப்பிட்ட நிலையில் $P_1$ மற்றும் $V_1$ வாயுவின் அழுத்தமாகவும் பருமனாகவும், வேறு ஒரு குறிப்பிட்ட நிலையில் $P_2$, மற்றும் $V_2$ அதன் அழுத்தமாகவும் பருமனாகவும் இருந்தால்,

$$P_1V_1 = P_2V_2 \quad \text{அல்லது} \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_1}{V_2} \qquad (1)$$

பாயில் விதியின் முடிவை வரைபடத்தில் அழுத்தம், பருமன் இவைகளை அச்சுகளாக வைத்து, நிலையான வெப்ப நிலையில் குறிக்கலாம். படத்தில் (படம் 7) காட்டியுள்ள வளைவுக்




படம்-7

கோடுகளுக்குச் சம வெப்பநிலைக் கோடுகள் (Isothermals) என்று பெயர். இவைகள் செவ்வக அதிபர வளையங்களாக (Rectangular hyperbolas) அமைந்து, குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில் வாயுவின் பருமனளவும் அழுத்தமும் ஒன்றுக்கொன்று எவ்வாறு வேறுபடுகின்றன என்பதைக் காட்டுகின்றன.

**சார்லஸ் விதி அல்லது கே லூசாக் விதி (Charles Law or Gay Lussac Law)**

சார்ல்ஸ், கே லுசாக் ஆகிய விஞ்ஞானிகள், வாயுவின் அழுத்தத்தை நிலையாக வைத்து வெப்ப நிலையை உயர்த்தினால் அதன் பருமன் பெருகும் என்று கண்டார்கள். இந்த முடிவைக் கணித முறையிலும் வெளியிடலாம். இந்த விதியின்படி, 'திட்டமான அழுத்த நிலையிலுள்ள ஒரு வாயுவின் வெப்பத்தை 1° கூட்டினால் அதன் பருமனளவு 0°C வெப்ப நிலையில் உள்ளதைப்போல் $\frac{1}{273}$ பங்கு பெருகும்; அதேபோல் 1° குறைத்தால் $\frac{1}{273}$ பங்கு குறையும்.' கணித முறையில் கூறும்போது, 0°C வெப்ப நிலையில் குறிப்பிட்ட எடையுள்ளதும் நிலையான அழுத்த நிலையுள்ளதுமான ஒரு வாயுவின் பருமன் $V_0$ என்று கொண்டால், t°C வெப்ப நிலையில் அதன் பருமன் $Vt_1$ வருமாறு :

$$Vt = V_0 + \frac{V_0 \cdot t}{273} = V_0 \left( 1 + \frac{t}{273} \right).$$

அதேவிதமாக —t°C வெப்ப நிலையில் $V_{-t} = V_0 \left( 1 - \frac{t}{273} \right).$

(ஒரு வாயுவின் பருமனை —273°C வெப்ப நிலையில் கணக்கிட்டால் அது '0' ஆகிறது. ஆயினும், இந்த வெப்ப நிலையை அடைவதற்கு வெகு முன்னமேயே எல்லா வாயுக்களும் திரவ நிலைக்கு மாறிவிடுகின்றன. ஒரு வாயுவின் பருமன் கொள்கையளவில் '0' ஆக மாறும். இந்த வெப்ப நிலைக்குத் தனிச் சூனிய வெப்பநிலை (Absolute zero) என்று பெயர். ஏனெனில், இதற்குக் கீழே வெப்பநிலை இறங்க முடியாது. இந்த நிலையைப் பூஜ்யமாக வைத்து ஒரு புதிய வெப்ப அளவுகோல் உண்டாக்கலாம். இதன்படி, 0°C என்பது +273°A ஆகிறது. இனி வரும் கணக்குகளிலெல்லாம் தனிச் சூனிய வெப்ப அளவுகோலையே பயன்படுத்துவோம்).

$V_0$ என்பது நிலையான அழுத்தத்தில் ஒரு வாயுவின் 0°C வெப்பநிலைப் பருமன் என்றும், $V_1$, $V_2$ என்பவை அதே நிலையான அழுத்தத்தில் $t_1$, $t_2$ என்னும் வெப்ப நிலையிலுள்ள பருமன்கள் என்றும் கொண்டால்,

$$V_1 = V_0 \left( 1 + \frac{t_1}{273} \right) \qquad \text{அல்லது} \qquad \frac{V_1}{V_2} = \frac{t_1 + 273}{t_2 + 273}$$

$$V_2 = V_0 \left( 1 + \frac{t_2}{273} \right)$$

என்று ஆகிறது.

$(t_1 + 273)$ஐ $T_1°A$ ஆகவும், $(t_2 + 273)$ஐ $T_2°A$ ஆகவும் கொண்டால்,

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \text{ அல்லது } \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \text{ அல்லது } \frac{V}{T} = k_2 \text{ (மாறிலி)}$$

$$\text{அல்லது } V = k_3T \qquad (2)$$

ஆகையால், சார்லஸ் விதியைக் கீழ்க்கண்டவாறு கூறலாம்: 'குறிப்பிட்ட எடையுள்ளதும் அழுத்த நிலையிலுள்ளதுமான ஒரு வாயுவின் பருமனும் அதன் வெப்ப நிலையும் (தனிச் சூனிய வெப்பநிலை அளவுகோலில்) நேர்விகிதப் **பொருத்தமாக** இருக்கின்றன. இந்த விதியின்படி ஒரு குறிப்பிட்ட எடையுள்ள வாயுவின் அழுத்தம் ஒரே அளவாக இருக்குமானால், அதன் பருமனும் வெப்ப நிலையும் ஒன்றுக்கொன்று நேர்விகிதமாக மாறும். அதாவது, ஒன்றைக் கூட்டினால் மற்றொன்றும் கூடும்.

## வாயு மாறிலி (Gas Constant, R)

மேலே குறிப்பிட்ட சமன்பாட்டில் k-ன் மதிப்பு, வாயுவின் மோல் எண்ணிக்கையைப் பொறுத்தும், வெப்ப நிலையையும் அழுத்தத்தையும் குறிப்பிடும் அலகுகளைப் பொறுத்தும் அமைகிறது. ஆனால், அந்த மாறிலியின் மதிப்பு வாயுவின் தன்மையைப் பொறுத்ததன்று. வாயுவின் எடையைக் கூட்டினால் பருமனும் கூடுவதால், ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்ப அழுத்த நிலையில் அந்த மாறிலியின் மதிப்பும் அதிகமாகிறது. வேறு விதமாகக் கூறின், k-ன் மதிப்பு வாயுவின் மோல் எண்ணிக்கைக்கு நேர் விகித சமமாக இருக்கும். ஆகையால், K=nR என்னும் சமன்பாட்டில் n என்பது வாயுவின் மோல் எண்ணையும், V என்பது இந்த அளவு வாயுவின் T°A வெப்ப நிலையிலும் P மி.மீ. அழுத்த நிலையிலும் உள்ள பருமனையும், R என்பது வாயுக்களின் ஒரு மோலுக்கு உள்ள மாறிலியையும் குறிக்கின்றன. R என்பது எல்லா வாயுக்களுக்கும் பொதுவான ஒரு மாறிலியாகும். ஆகையால், Pv = nRT என்னும் சமன்பாடு எல்லா வாயுக்களுக்கும் பொருந்தும். இந்தச் சமன்பாட்டைக் குறிக்கோள் நிலை (Ideal state) வாயுச் சமன்பாடு என்று கூறலாம். இது குறிக்கோள் நிலையில் வாயுவின் பருமன், வெப்பம், அழுத்தம், மற்றும் மோல் எண் முதலியவற்றை ஒன்றுசேர்த்துத் தருகிறது. R-ன் மதிப்புத் தெரிந்திருந்தால் பல வகையான பௌதிக, வேதி மாற்றங்களில் வரும் கணக்குகளை எளிதில் செய்யலாம்.

## R-ன் மதிப்பைக் கண்டறிதல்

(1) ஒரு மோல் வாயுவின் பருமன் தி.வெ.அ. நிலையில் 22·4 லிட்டர்கள் பருமனை லிட்டரிலும், அழுத்தத்தை வாயுமண்டல அழுத்தத்திலும் (1 வாயு மண்டல அழுத்தம் = 76 செ.மீ. = 760 மி.மீ. வா.ம.அ.) எடுத்துக்கொண்டால்,

$$R=\frac{PV}{nT}=\frac{1\times 22\cdot 4}{273}=0\cdot 082$$ லிட்டர் வா.ம.அ./டிகிரி/மோல்.

(2) விசையைப் பரப்பினால் வகுத்தால் அழுத்தம் வரும்; பரப்பை நீளத்தினால் பெருக்கினால் பருமன் வரும்.

இவைகளைக் கொண்டு

$$R=\frac{\frac{\text{விசை}}{\text{பரப்பு}}\times \text{பரப்பு}\times \text{நீளம்}}{\text{மோல்கள்}\times \text{டிகிரிகள்}}$$

$$=\frac{\text{விசை}\times \text{நீளம்}}{\text{மோல்கள்}\times \text{டிகிரிகள்}}$$ = வேலை/டிகிரி/மோல்

மெட்ரிக் முறையில் இந்த அளவுகளைக் குறித்தால், V = 22,400 க.செ.மீ. Pஐ, டைன்/ச.செ. = $1\times 76\times 13\cdot 6\times 981$, வெப்ப நிலை = $0°+273°=273°A$, வாயு மாறிலி R-ன் மதிப்பு எர்குகள்/ டிகிரி/ மோல் என்று வரும்.

$$R=\frac{76\times 13\cdot 6\times 981\times 22{,}400}{273}=8\cdot 3\times 10^7$$ எர்குகள்/டிகிரி/ மோல்.

ஒரு ஜோல் = $10^7$ எர்குகள்; 1 காலரி = 4·2 ஜோல்கள்.

ஆகையால், R = 8·3 ஜோல்கள்/டிகிரி/ மோல்

$$=\frac{8\cdot 3}{4\cdot 2}=1\cdot 987$$ காலரிகள் / டிகிரி / மோல்.

## டால்டனது வாயுக்களின் பகுதியளவான அழுத்தங்களின் விதி
(Dalton's Law of Partial Pressures)

இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட வாயுக்களை ஒரே கலத்தில் விட்டால் அவைகள் ஒன்றாகக் கலக்கும். டால்டன் விதி கூறுவதாவது: 'ஒரு கலத்தில் உள்ள பல வாயுக்களின்

மொத்த அழுத்தமாவது, ஒவ்வொரு வாயுவும் தனித்தனியாக அந்தக் கலம் முழுவதும் நிரம்பியிருக்கும்போது உள்ள அழுத்தத்தையெல்லாம் கூட்டி வரும் தொகையாகும். கணித முறைப்படி $P=p_1+p_2+p_3$. இந்தச் சமன்பாட்டில் $p_1$, $p_2$, $p_3$ என்பன தனித்தனி வாயுக்களின் பகுதியளவான அழுத்தங்களாகும்; P என்பது எல்லா வாயுக்களின் மொத்த அழுத்தமாகும்.

$n_1$ மோல்கள் உள்ள ஒரு வாயுவையும், $n_2$ மோல்கள் உள்ள இரண்டாவது வாயுவையும், $n_3$ மோல்கள் உள்ள மூன்றாவது வாயுவையும் ஒன்றாகக் கலப்போம். எல்லா வாயுக்களின் மொத்தப் பருமனை V என்றும் வெப்பத்தை T என்றும் கொள்வோம். வாயுக்களின் விதிகளின்படி,

$$p_1 = \frac{n_1RT}{V} \; ; p_2 = \frac{n_2RT}{V} \; ; p_3 = \frac{n_3RT}{V}$$

டால்டனின் பகுதி விதிப்படி,

$$P = \frac{n_1RT}{V} + \frac{n_2RT}{V} + \frac{n_3RT}{V} = \frac{RT}{V}(n_1+n_2+n_3)$$

$$= n_t \frac{RT}{V} \quad \cdots\cdots\cdots \quad (n_t=n_1+n_2+n_3).$$

பிறகு

$$\frac{p_1}{P} = \frac{n_1RT}{V} \times \frac{V}{n_tRT} = \frac{n_1}{n_t} \quad \text{அல்லது}$$

$$p_1 = \frac{n_1}{n_t} . P$$

$$p_2 = \frac{n_2}{n_t} . P$$

$$p_3 = \frac{n_3}{n_t} . P$$

$\frac{n_1}{n_t}$, $\frac{n_2}{n_t}$, $\frac{n_3}{n_t}$ என்னும் பின்னங்களை ஒவ்வொரு பகுதியான வாயுவுக்கும், மொத்தத்திற்கு உள்ள விகிதங்களாகக் கொண்டு, மூல் பின்னங்கள் (Mole fractions) என்று குறிப்பிடலாம்.

## கிரஹாமின் வாயுக்கள் விரவுதல் விதி

### (Graham's Law of Diffussion)

ஒரு பொருள் கிடைக்கக்கூடிய இடம் முழுமையும் சமமாகப் பரவி நிற்கும் போக்குக்கு விரவுதல் என்று பெயர். வாயுக்கள், திரவங்கள் முதலியன இந்தத் தன்மையுடையவை. திடப்பொருளும் மிகக் குறைந்த அளவில் இக் குணத்தைப் பெற்றிருப்பதாகத் தெரிகிறது. ஹைட்ரஜன் வாயு நிறைந்த ஜாடியை கார்பன் டைஆக்சைடு நிறைந்த ஜாடியின் மேல் தலைகீழாகக் கவிழ்த்தால், சிறிது நேரத்திற்குள் இரு வாயுக்களும் பேதமில்லாமல் கலந்துவிடும். இதனால் புவி ஈர்ப்பு ஆற்றல் இந்தப் பரவுதலைப் பாதிப்பதில்லை என்று தெரிகிறது. ஆயினும், உயரமான தண்டில் இருக்கும் வாயுவில் புவி ஈர்ப்புக் காரணமாக வாயு மூலக்கூறுகள் ஒரே மாதிரியாக வியாபித்திருப்பதில்லை.

வாயுக்கள் விரவுதலின் வேகம் அவைகளின் அடர்த்தியைப் பொறுத்திருக்கும். இந்த இரண்டுக்குமுள்ள தொடர்பை கிரஹாம் எடுத்துரைத்தார். ஒரு வாயுவின் விரவுதல் வேகமும் அதன் அடர்த்தியின் வர்க்கமூலமும் எதிர்மறை விகிதத்தில் இருக்கின்றன. கணித முறையில் எழுதினால்,

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}.$$

இச் சமன்பாட்டில் $v_1$, $v_2$ இரண்டும் இரு வாயுக்களின் விரவுதல் வேகங்களையும், $d_1$, $d_2$ அவைகளின் அடர்த்தியையும் குறிக்கின்றன. அடர்த்திகளும் மூலக்கூறெடை எண்களும் நேர்விகித சமமாக இருப்பதால், இந்த விதியை

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$ என்று கொள்ளலாம்.

இந்த விதியின்படி இலேசான வாயுக்கள் கனமான வாயுக்களைவிட வேகமாகப் பரவுகின்றன. ஆகையால், நுண்துளைகளையுடைய பீங்கான் குழாய்களின் வழியாகச் செலுத்தி வாயுக்களைத் தனித்தனியே பிரிக்கலாம்.

இந்த விதியைப் பயன்படுத்தி வாயுக்களின் மூலக்கூறெடை எண்களைக் கணக்கிடலாம். முதலில் குறிப்பிட்ட பருமனுள்ள

வாயு விரவும் நேரத்தைக் காண்க; பிறகு இதே நிலையில் மூலக்கூறெடை எண் தெரிந்த வாயுவின் விரவும் நேரத்தைக் காண்க. ஒரு குறிப்பிட்ட பருமனளவுள்ள வாயுவுக்கு விரவுதல் வேகமும் விரவுதல் நேரமும் எதிர்மறை விகிதப் பொருத்தமாக இருக்குமாகையால், $t_1$, $t_2$ என்பன இரண்டு வாயுக்களின் விரவுதல் நேரமானல்,

$$\frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{d_1}{d_2}} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}.$$

இந்தச் சமன்பாட்டைக் கொண்டு வாயுக்களின் மூலக்கூறெடை எண்களைக் கணக்கிடலாம்.

**மாதிரிக் கணக்கு 1.**

ஆக்ஸிஜன், சல்ஃபர் டைஆக்சைடு இரு வாயுக்களின் விரவும் வேகங்கள் 141·4 : 100 என்ற விகிதத்திலிருந்தால், சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடின் அடர்த்தி, மூலக்கூறெடை எண் இவைகளைக் கணக்கிடவும்.

கிரஹாம் விதிப்படி $\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}$.

$v_1$ = ஆக்ஸிஜனின் வேகம்.

$v_2$ = சல்ஃபர் டைஆக்சைடின் வேகம்.

$d_1$ = ஆக்ஸிஜனின் அடர்த்தி; $d_2$ = சல்ஃபர் டைஆக்சைடின் அடர்த்தி. ஆகையால்,

$$\frac{141 \cdot 4}{100} = \sqrt{\frac{d_2}{16}} \text{ அல்லது } \frac{141 \cdot 4 \times 141 \cdot 4}{100 \times 100} = \frac{d_2}{16}$$

$$d_2 = \frac{141 \cdot 4 \times 141 \cdot 4 \times 16}{100 \times 100} = 31 \cdot 99.$$

சல்ஃபர் டைஆக்சைடின் அடர்த்தி = 31·99.

" " மூலக்கூறெடை எண்

$$= 31 \cdot 99 \times 2 = \mathbf{63 \cdot 98}.$$

**மாதிரிக் கணக்கு 2.**

4 விநாடிகளில் 25 க.செ.மீ. மீதேன் வாயு ஒரு நுண் துளைக் குழாயின் வழியாக விரவுமானால், 10 விநாடிகளில் எவ்வளவு பருமனளவு நைட்ரிக் ஆக்ஸைடு விரவும் எனக் கணக்கிடு.

4 விநாடிகளில் 25 க.செ.மீ. மீதேன் விரவும். ஆகையால்,

10 விநாடிகளில் $\frac{25 \times 10}{4} = 62 \cdot 5$ க.செ.மீ. மீதேன் விரவும்.

வாயுக்களின் விரவும் வேகமும் பருமனும் நேர் விகித சமமாக இருக்குமாகையால், வேகத்திற்குப் பதில் பருமனைக் கொள்ளலாம். கிரஹாம் விதியின்படி,

$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}$, $v_1$ = மீதேனின் விரவும் வேகம்

$v_2$ = நைட்ரிக் ஆக்ஸைடின் ,,

$d_1$ = மீதேனின் அடர்த்தி = 8

$d_2$ = நைட்ரிக் ஆக்ஸைடின் அடர்த்தி = 14.

ஆகையால், $\frac{62 \cdot 5}{v_2} = \sqrt{\frac{14}{8}}$ அல்லது $\frac{62 \cdot 5 \times 62 \cdot 5}{v_2^2} = \frac{14}{8}$

அல்லது $v_2^2 = \frac{62 \cdot 5 \times 62 \cdot 5 \times 8}{14}$ அல்லது

$$v_2 = \sqrt{\frac{62 \cdot 5 \times 62 \cdot 5 \times 8}{14}}$$

$$= 47 \cdot 25 \text{ க.செ.மீ.}$$

10 விநாடிகளில் 47·25 க.செ.மீ. நைட்ரிக் ஆக்ஸைடு விரவும்.

**மாதிரிக் கணக்கு 3.**

50 விநாடிகள் 300 க.செ.மீ. ஆக்ஸிஜன் வாயு ஒரு நுண் துளைகளுள்ள தட்டு வழியாக விரவியது. 500 க.செ.மீ. குளோரின் வாயு அதே தட்டு வழியாக விரவ எவ்வளவு நேரமாகும்?

50 விஞடிகளில் 300 க.செ.மீ. ஆக்ஸிஜன் விரவும்.

500 க.செ.மீ. விரவுவதற்கு $\frac{500 \times 50}{300}$ விஞடிகள் பிடிக்கும்.

விரவும் நேரமும் வேகமும் எதிர்மறை விகிதச் சமனில் இருக்குமாகையால்,

$\frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{d_1}{d_2}}$ ($t_1$, $t_2$ இரண்டும் இரு வாயுக்களும் விரவும் நேரத்தையும், $d_1$, $d_2$ இரண்டும் இரு வாயுக்களின் அடர்த்தியையும் குறிக்கின்றன.)

ஆகையால்,

$$\frac{\frac{500 \times 5}{3}}{t_2} = \sqrt{\frac{16}{35 \cdot 5}} \text{ அல்லது } \frac{\frac{500 \times 500 \times 25}{9}}{t_2^2} = \frac{16}{35 \cdot 5}$$

$$\text{அல்லது } t_2^2 = \frac{500 \times 500 \times 25 \times 35 \cdot 5}{9 \times 16} \text{ அல்லது}$$

$$t = \sqrt{\frac{500 \times 500 \times 25 \times 35 \cdot 5}{9 \times 16}}$$

$t = 124 \cdot 1$ விஞடிகள் (குளோரின் விரவ $124 \cdot 1$ விஞடிகள் ஆகும்).

## வாயுக்களின் இயக்கப் பண்பாட்டுக் கொள்கை

## (Kinetic Theory of Gases)

இது வரை விவாதித்த வாயுக்கள் இயங்கும் முறைகள் எல்லாம், சோதனை செய்து கண்ட முடிவுகளாகும். வாயுக்கள் இயங்கும் முறைகளைப் பற்றிச் சில ஊகங்களால் அவைகளின் குணங்களை விளக்கும் கொள்கைகளை 'வாயுக்களின் இயக்கப் பண்பாட்டுக் கொள்கை' வாயிலாக அறிகிறோம். இந்தக் கொள்கையை முதலில் பெர்னௌலி என்னும் விஞ்ஞானி வெளியிட்டார். பிறகு அதை கிளாஸியஸ், மாக்ஸ்வெல், போல்ட்ஸ்மன், வான்டெர்வால்ஸ், ஜீன்ஸ் போன்ற விஞ்ஞானிகள் பல வகையில் விரிவுபடுத்தினர்கள்.

வாயுக்களின் இயக்கப் பண்பாட்டுக் கொள்கையின் அடிப்படை பின்வருமாறு :

(1) எல்லா வாயுக்களிலும் ஏராளமான சிறு துகள்களான மூலக்கூறுகள் இருக்கின்றன.

(2) மூலக்கூறுகளெல்லாம் எப்பொழுதும் தாறுமாறாகவும், ஒழுங்கில்லாமலும், இங்குமங்கும் திரிந்துகொண்டும், கலத்தின் சுவர்களின்மீதும் தங்களுக்குள்ளும் மோதிக்கொண்டும் இருக்கின்றன.

(3) மூலக்கூறுகள் கலத்தின் சுவர்களில் விசையோடு மோதுவதால்தான் வாயுவுக்கு அழுத்தம் உண்டாகிறது.

(4) மூலக்கூறுகள் ஒன்றோடொன்று மோதிக்கொள்ளும் போது ஆற்றல் விரயமாவதில்லை. அதாவது, இந்த மோதல்கள் எல்லாம் மீள் ஆற்றல் (elastic) உடையனவாகக் கருதப் படுகின்றன.

(5) எல்லா மூலக்கூறுகளின் சராசரி இயக்க ஆற்றலும் (average kinetic energy) வாயுவின் தனிவெப்ப நிலையும் (absolute temperature) நேர்விகிதப் பொருத்தமாயிருகின்றன.

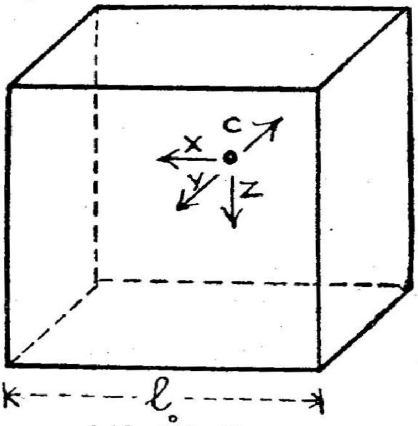
(6) மூலக்கூறுகளுக்கு ஒன்று மற்றொன்றைத் தன் பக்கம் இழுக்கும் தன்மை இல்லை என்றே சொல்லலாம்.

(7) மூலக்கூறுகளின் விட்டத்துடன் ஒப்பிடும்பொழுது மூலக்கூறுகளுக்கிடையே உள்ள இடைவெளி மிக அதிகமாக இருப்பதால், எல்லா மூலக்கூறுகளின் மொத்தப் பருமன், கலத்தின் பருமனோடு ஒப்பிடும்பொழுது வெகு அற்பமானதாக இருக்கிறது.

## குறிக்கோள் நிலை (Ideal state) வாயுவின் அழுத்தத்தைக் கணக்கிடுதல்

பக்கங்கள் '1' செ.மீ. அளவாகவுள்ள ஒரு கன சதுரமான கலத்தில் (படம் 8) ஒவ்வொன்றும் 'm' கிராம் எடையுள்ள 'n' மூலக்கூறுகள் இருப்பதாக வைத்துக்கொள்வோம். இம் மூலக் கூறுகள் பல வகையான திசைவேகத்தில் எல்லாப் பக்கங்களிலும் திரிந்துகொண்டிருக்கின்றன. விநாடிக்கு 'c' செ.மீ. செல்லும் ஒரு மூலக்கூறின் திசைவேகத்தைக் கன சதுரத்தின்

மூன்று பாகங்களுக்கும் இணையாக, ஒன்றுக்கொன்று செங்குத்தாக நிற்கும் மூன்று திக்குகளிலும் x, y, z என்ற மூன்று பகுதிகளாகப் பிரிக்கலாம். அதனால் $C^2 = x^2 + y^2 + z^2$. ஆகையால், இந்த மூன்று பகுதிகளும் தனித்தனியாகச் சுவரில் ஏற்படுத்தும் விளைவுகளை ஒன்றாகக் கூட்டினால், இந்த மூலக்கூறு சுவரில் மோதுவதால் உண்டாகும் விளைவைக் கணக்கிடலாம். ஒரு மூலக்கூறு சுவரில் மோதியவுடன் அதே திசைவேகத்தில் எதிர்ப்பக்கத்திற்குத் திரும்பிவிடுகிறது. ஆகையால், திசைவேகத்தின் அளவு குறைவதில்லை; ஆனால், திசைதான் எதிரிடையாக மாறிவிடுகிறது.




படம்-8

X அச்சின் செங்குத்தான திக்கில் சுவரை முட்டும் ஒரு மூலக்கூறை எடுத்துக்கொள்வோம். மூலக்கூறின் திசைவேகம் சுவரில் முட்டுவதற்குமுன் x ஆகவும், முட்டிய பின் — x ஆகவும் இருக்கும். மூலக்கூறின் உந்தம் (momentum) சுவரில் முட்டுவதற்குமுன் mx ஆகவும், பின் —mx ஆகவும் இருக்கும். ஆகையால், ஒவ்வொரு தடவையும் சுவரில் மோதும்போது உந்தத்தின் மாற்றம் $= mx - (-mx) = 2\,mx$ செ.மீ. கிராம்/விநாடி. கன சதுரத்தின் பக்கம் $= l$ செ.மீ. மூலக்கூறின் திசைவேகம் x செ.மீ./விநாடி. எனவே, ஒவ்வொரு மோதலுக்கும் தேவைப்படும் நேரம் $\frac{l}{x}$ விநாடிகள் அல்லது ஒரு விநாடியில் ஏற்படும் மோதல்கள் $= \frac{x}{l}$. ஒரு விநாடியில் ஏற்படும் உந்தத்தின் மாற்றம் அல்லது இத் திசையில் ஏற்படும்

உந்த மாற்றத்தின் வீதம் (rate of change of momentum) $\frac{x}{l}$ .

மோதல்களினால் ஏற்படுவது $= 2mx \times \frac{x}{l} = \frac{2mx^2}{l}$ கிராம் செ.மீ. (வினாடி)$^2$ அல்லது டைன்கள். இதே விதமாக மற்ற இரண்டு திக்குகளிலும் செங்குத்தான திசையில் ஏற்படும் உந்த மாற்றத்தின் வீதங்கள் முறையே $\frac{2my^2}{l}, \frac{2mz^2}{l}$ ஆகும்.

ஆகையால், ஒருமூலக்கூறு கன சதுரத்தின் ஆறு பக்கங்களிலும் மோதுவதனால் உண்டாகும் மொத்த உந்த மாற்றத்தின் வீதமாவது :

$$\frac{2m}{l}(x^2 + y^2 + z^2) = \frac{2mc^2}{l} \text{ டைன்கள்.}$$

நியூட்டனின் விதிப்படி உந்த மாற்ற வீதமென்பது விசை (force) ஆகும். ஆகையால், கன சதுரத்தின் ஆறு பக்கங்களிலும் எல்லா n மூலக்கூறுகளும் மோதுவதால் உண்டாகும் விசையின் அளவு $\frac{2mc^2}{l} \times n = \frac{2nmc^2}{l}$ டைன்கள்.

எல்லா மூலக்கூறுகளின் திசைவேகத்தையும் வர்க்கப் படுத்தி அதற்குச் சராசரித் தொகை எடுத்தால், அது மூலக் கூறுகளின் சராசரி திசைவேக வர்க்கம் (mean square velocity) எனப் பெயர் பெறும்.

$$C^2 = \frac{C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + \ldots\ldots + Cn^2}{n} \text{ or}$$

$$C = \sqrt{\frac{C_1^2 \;\; C_2^2 + \ldots\ldots\ldots + Cn^2}{n}}$$

மேலும், விசையைப் பரப்பினால் வகுக்க, அழுத்தம் வரும். கன சதுரத்தின் ஆறு பக்கங்களுக்குமுள்ள பரப்பு $= 6l^2$.

$$\text{ஆகையால், } P = \frac{2nmc^2}{l} \times \frac{1}{6l^2} = \frac{1}{3}\frac{nmc^2}{V}$$

டைன்கள்/செ.மீ.$^2$

அல்லது $PV = \frac{1}{3} nmc^2$ ........ இதை வாயுக்களின் இயக்கச் சமன்பாடு எனலாம்.

**இயக்கப் பண்பாட்டுக் கொள்கையிலிருந்து பெறும் முடிவுகள்**

1. **பாயில் விதி :** ஒரே வெப்ப நிலையிலுள்ள எல்லா வாயுக்களுக்கும் சராசரி இயக்க ஆற்றல் ஒரே அளவுள்ளதாக இருக்குமென்று வாயுக்களின் இயக்கப் பண்பாட்டுக் கொள்கை கூறுகிறது. ஆகையால், $\frac{1}{2}nm\bar{c}^2 \propto T$ அல்லது $\frac{1}{2}nmc^2 = kT$. இங்கே k ஒரு மாறிலி. வாயுக்களின் இயக்கச் சமன்பாடு $= PV = \frac{1}{3}nm\bar{c}^2$. இந்தச் சமன்பாட்டில் வலப்புறத்தை 2 ஆல் பெருக்கி இரண்டால் வகுத்தால், $PV = \frac{2}{3}(\frac{1}{2}nm\bar{c}^2) = \frac{2}{3}kT$. இந்தச் சமன்பாட்டில் Tஐ மாறாத நிலையில் கொண்டால் PV ஒரு மாறிலியாகிறது. இதுதான் பாயில் விதியின் முடிவு.

2. **சார்ல்ஸ் விதி :** $PV = \frac{2}{3}kT$ அல்லது $\left(\frac{2}{3}\frac{k_1}{p}\right)T = V$. வாயுவின் அழுத்தத்தை மாறாநிலையில் வைத்தால் $V = k_2T$ என்றாகிறது. இதில் $k_2$ என்பது ஒரு மாறிலி. ஆகையால், $\frac{V}{T} = k_2$. இதுதான் சார்ல்ஸ் விதியில் கண்ட முடிவு.

3. **அவாகாட்ரோ கொள்கை :** இக்கொள்கையின்படி, ஒரே வெப்ப நிலையிலும் ஒரே அழுத்த நிலையிலும் உள்ள எல்லா வாயுக்களுக்கும் பருமனும் சமமானால் அவைகளிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்களும் சமமாயிருக்கின்றன.

இரண்டு வாயுக்களின் வெப்ப நிலை, பருமன், அழுத்த நிலை மூன்றும் சமமாக உள்ளதாக எடுத்துக்கொள்வோம். அவைகளிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்கள் $n_1$, $n_2$ ஆகவும், எடைகள் $m_1$, $m_2$ ஆகவும், திசைவேகங்கள் $c_1$ $c_2$ ஆகவும் கொள்வோம்.

முதல் வாயுவுக்கு $PV = \frac{1}{3} n_1 m_1 c_1^2$

இரண்டாவது வாயுவுக்கு $PV = \frac{1}{3} n_2 m_2 c_2^2$

ஆகையால், $n_1 m_1 c_1^2 = n_2 m_2 c_2^2$.........(1)

இரண்டு வாயுக்களும் ஒரே வெப்ப நிலையிலிருப்பதால் அவற்றின் ஒவ்வொரு மூலக்கூறின் இயக்க ஆற்றல் ஒரே அளவாக இருக்க வேண்டுமென்று இயக்கப் பண்பாட்டுக் கொள்கை கூறுகிறது. ஆகையால்,

$\frac{1}{2} m_1 c_1^2 = \frac{1}{2} m_2c_2^2$ அல்லது $m_1 c_1^2 = m_2 c_2^2$.........(2)

முதலாவது சமன்பாட்டை இரண்டாவதால் வகுத்தால்,

$$\frac{n_1 m_1 c_1^2}{m_1 c_1^2} = \frac{n_2 m_2 c_2^2}{m_2 c_2^2}$$ அல்லது $n_1 = n_2$.

இதுதான் அவாகாட்ரோ கொள்கையில் கண்ட முடிவு.

**டால்டன் வாயுக்களின் பகுதியளவான அழுத்தங்கள்—விதி**

p1, p2, p3 என்ற பகுதி அழுத்தங்களைக் கொண்ட மூன்று வாயுக்களை எடுத்துக்கொள்வோம். இவ்வாயுக்களின் இயக்கச் சமன்பாட்டின்படி $p1 = \frac{1}{3v} n_1 m_1 c_1^2$ ; $p2 = \frac{1}{3v} n_2 m_2 c_2^2$; $p3 = \frac{1}{3v} n_3 m_3 c_3^2$. எல்லா வாயுக்களின் அழுத்தங்களும் சேர்ந்த மொத்த அழுத்தம் P என்று கொண்டால், இயக்கக் கொள்கையின்படி $p = \frac{1}{3v} n_1 m_1 c_1^2 + \frac{1}{3v} n_2 m_2 c_2^2 + \frac{1}{3v} n_3 m_3 c_3^2 = p1 + p2 + P3$. இதுதான் டால்டன் விதியில் கண்ட முடிவு.

**கிரஹாமின் விரவுதல் விதி**

இந்த விதியின்படி, ஒரு வாயுவின் விரவுதலின் வேகமும் அதன் அடர்த்தியும் ஒன்றோடொன்று எதிர்நிலை விகித சமமாக இருக்கின்றன. தி. அ. வெ. நிலையில் ஒரு மோல் வாயுவை எடுத்துக்கொண்டால், வாயுக்களின் இயக்கப் பண்பாட்டுக் கொள்கையின்படி,

$P = \frac{1}{3v} nmc^2$. ஒருமோலிலுள்ள மொத்த மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை N என்றால் $P = \frac{1}{3V} Nmc^2$.

ஒரு மூலக்கூறின் எடை 'm' கிராம். மொத்தம் ஒரு மோலில் N மூலக்கூறுகள் உள்ளன. ஆகையால், வாயுவின் கிராம் மூலக்கூறெடை M = N. m ஆகையால்,

$P = \frac{1}{3V} . MC^2$ அல்லது $C^2 = \frac{3PV}{M}$ அல்லது

$$C = \sqrt{\frac{3PV}{M}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}.$$

இங்கு T, வாயுவின் வெப்பம். இது மாறுமலிருப்பதால் இந்தச் சமன்பாட்டை $C \propto \sqrt{\frac{1}{M}}$ என்று எழுதலாம். வாயுவின் அடர்த்தியும் மூலக்கூறெடை எண்ணும் நேர்விகித சமமாக இருக்கும். மூலக்கூறின் திசைவேகமும் வாயுவின் விரவு வேகமும் நேர்விகித சமமாக இருக்குமென்று எடுத்துக் கொள்ளலாம்.

ஆகையால், $C \propto \sqrt{\frac{1}{d}}$. இதுதான் கிரஹாமின் விதி.

**மூலக்கூறுகளின் சராசரி திசைவேக வர்க்கங்களைக் கணக்கிடுதல்**

கீழ்க்கண்ட முறைகளில் மூலக்கூறுகளின் திசைவேகங்களைக் காணலாம்.

1. **ஒரு மோல் வாயுவுக்கு:**

$PV = \frac{1}{3} MC^2$ அல்லது $C = \sqrt{\frac{3PV}{M}}$. வாயுவின் அழுத்தமும் பருமனும் தெரிந்தால், C-யைக் கணக்கிடலாம்.

2. $C = \sqrt{\frac{3PV}{M}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$. வாயுவின் வெப்ப நிலை தெரிந்தால், C-யைக் கணக்கிடலாம்.

3. $C = \sqrt{\frac{3PV}{M}}$; அடர்த்தி $= \frac{M}{V}$.

ஆகையால், $C = \sqrt{\frac{3P}{d}}$. வாயுவின் அழுத்தமும் அடர்த்தியும் தெரிந்தால், C-யைக் கணக்கிடலாம்.

இந்தக் கணக்குகளைச் செய்யும்பொழுது ஒவ்வோர் அளவுக்குமுள்ள அலகைச் சரியாகப் பயன்படுத்தவேண்டும்.

**மாதிரிக்கணக்கு 1.**

மீதேன் மூலக்கூறின் சராசரி வர்க்கத் திசைவேகம் 500°C வெப்ப நிலையில் எவ்வளவு என்று கணக்கிடு.

$$C = \sqrt{\frac{3\ PV}{M}} = \sqrt{\frac{3\ RT}{M}}.$$

இங்கு மீதேன் மூலக்கூறெடை எண் 16. வாயு மாறிலி R-ன் மதிப்பை எர்கில் எடுத்துக்கொண்டால் மெட்ரிக் முறையில் C-ன் மதிப்பு செ.மீ./விநாடி. கணக்கில் வரும் R=8·3×10 எர்குகள். T=273+500=773.

$$C = \sqrt{\frac{3\times 8{\cdot}3\times 10^7\times 773}{16}} = 1{\cdot}097 \times 10^5 \text{ செ.மீ./விநாடி.}$$

**மாதிரிக் கணக்கு 2.**

ஹைட்ரஜன் வாயுவின் அடர்த்தி 0°C, 760 மி.மீ. அழுத்த நிலையில், 0·00009 கிராம்/க.செ.மீ. வாயுவின் மூலக்கூறின் திசைவேகம் என்ன?

$$C = \sqrt{\frac{3P}{d}} = \sqrt{\frac{3\times 76\times 13{\cdot}6\times 981}{0{\cdot}00009}} = 1{\cdot}839\times 10^5 \text{ செ.மீ./விநாடி.}$$

(இங்கு அழுத்தத்தை மெட்ரிக் முறையில் டைன்கள்/ச.செ. அலகில் எடுக்க வேண்டும்.)

**மாதிரிக் கணக்கு 3.**

18°C, 800 மி.மீ. அழுத்த நிலையில், கார்பன் மானாக்சைடு மூலக்கூறின் திசைவேகம் என்ன?

தி.அ.வெ. நிலையில் ஒரு கிராம் மூலக்கூறெடை வாயு 22,400 க.செ.மீ. பருமன் இருக்கும்.

ஆகையால், 18°C, 800 மி.மீ. அழுத்தத்தில் அதன் பருமன்

$$V = \frac{760\times 22{,}400\times 291}{273\times 800} \text{ க.செ.மீ.}$$

இப்பொழுது

$$C = \sqrt{\frac{3\,PV}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 800 \times 13{\cdot}6 \times 981}{28} \times \frac{760 \times 22{,}400 \times 291}{273 \times 800}}$$

$$= 5{\cdot}04 \times 10^4 \text{ செ.மீ. / விநாடி.}$$

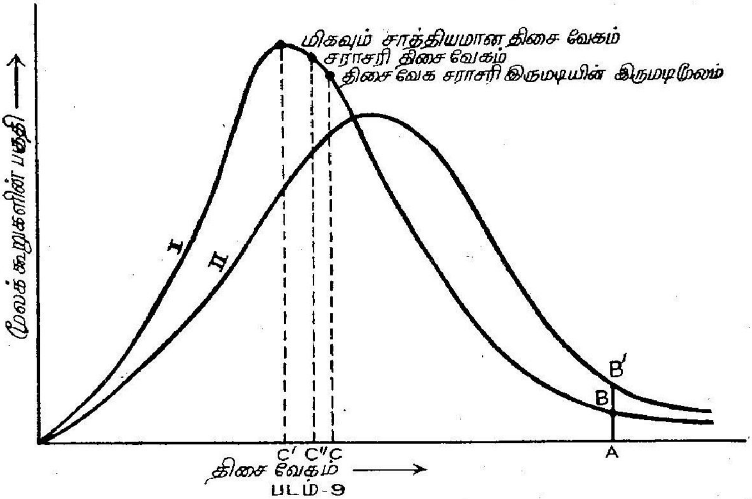
**வாயுக்களிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் திசைவேகம் அமைந்திருக்கும் முறை**

ஒரு வாயுவிலுள்ள எல்லா மூலக்கூறுகளும் ஒரே திசை வேகத்தில் நகருவதில்லை. அடிக்கடி அவைகளுக்குள் ஏற்படும் மோதல்களினால் அவைகளின் உந்தங்களை (momentum) ஒன்றுக் கொன்று பரிமாறிக்கொள்கின்றன. இதனால் அவைகளின் திசைவேகம் அடிக்கடி மாறும். ஒரு காலத்திலுள்ள மூலக் கூறுகளெல்லாம் இணைந்து ஒரே திசைவேகத்தில் நகரத் தொடங்குவதாகக் கொண்டாலும், புவி ஈர்ப்பு அல்லது வேறு ஏதாவது காரணத்தால் ஒரு மூலக்கூறு நிலைகுலைந்தாலும், மற்ற எல்லா மூலக்கூறுகளும் ஒன்றோடொன்று மோதிக் கொண்டு பெருங்குழப்பமான நிலை ஏற்படும். நிகழ்ச்சித் தகவுக் கொள்கையின் (Theory of Probability) உதவி கொண்டு J.C. மாக்ஸ்வெல் என்னும் விஞ்ஞானி, மூலக்கூறுகளின் சாத்தியமான திசைவேகங்கள் பூஜ்யத்திலிருந்து வெகு அதிக மான அளவு வரை எப்படி அமைந்திருக்கின்றன என்று கணக்கெடுத்தார். அவர் செய்த முடிவுகள் வாயுக் களின் மூலக்கூறுகளின் திசைவேகங்கள் அமைந்திருக்கும் விதியாகும் (Maxwell Theory of Molecular Distribution of Velocities). இவ் விதியைக் கணித முறையில் பின்வருமாறு அமைக்கலாம்:

$$\frac{1}{n}\ \frac{dn}{dc} = 4\pi \left(\frac{M}{2\ \pi\ RT}\right) \cdot \tfrac{1}{2}\, e - \frac{Mc^2}{2\,RT} \cdot \quad C_2.$$

மொத்தம் n மூலக்கூறுகளில் குறிப்பிட்ட 'C' அளவு திசை வேகத்தைக் கொண்ட மூலக்கூறுகள் ஒரு பகுதி. இப் பகுதியைச் சமன்பாட்டின் இடப்பக்கம் குறிக்கிறது. சமன்பாட்டின் வலப்பக்கம் உள்ள அளவுகள் எல்லாம் தெரிந்தால் இப்பகுதியை எளிதில் கணக்கிடலாம். ஆகவே, M, வாயுவின் மூலக்கூறெடையையும், R, வாயு மாறிலியையும், T, வாயுவின் வெப்பத்தையும், e, இயற்கை மடக்கையின் (Natural logarithm) அடிப்படையையும் குறிக்கின்றன.

வேறு எந்தத் திசைவேகத்தைக் காட்டிலும் மிகவும் சாத்தியமான திசைவேகத்தைக் கொண்ட அதிகமான



படம்-9

மூலக்கூறுகளின் எண்களை வரைபடக் கோட்டின் உச்ச நிலை (படம் 9) காட்டுகிறது. மாக்ஸ்வெல் சமன்பாட்டின் வகைக்கெழு (differentiation) எடுத்து இந்த மிகவும் சாத்தியமான திசைவேகத்தைக் கணக்கிடலாம். இதன் மதிப்பு

$$C' = \sqrt{\frac{2RT}{M}}.$$

மூலக்கூறுகளின் சராசரித் திசைவேகத்தையும் இந்தச் சமன்பாட்டிலிருந்து கணக்கிடலாம். அதன் மதிப்பு

$$C' = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}.$$

படத்தில் பார்க்கும்பொழுது, வாயுவின் பெரும்பான்மையான மூலக்கூறுகளின் திசைவேகங்கள் சராசரித் திசைவேகத்துக்கும் மிகச் சாத்தியமான திசைவேகத்துக்கும் அண்மையில் இருக்கின்றன. இருந்தபோதிலும், குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில் எப்பொழுதும் மிகக் குறைந்த திசைவேகமுள்ள சில மூலக்கூறுகளும், வெகு அதிகமான திசைவேகங்களையுடைய சில மூலக்கூறுகளும் உண்டு என்பதே முக்கியமாக அறிய வேண்டிய முடிவு ஆகும்.

வெப்ப நிலையை உயர்த்தினால் வரைபடக் கோடு I-லிருந்து II ஆக மாறுகிறது என்பதைப் படத்தில் காணலாம். வெப்ப நிலையை உயர்த்த, வரைகோட்டின் உச்சநிலை, மூலக்கூறுகளின் திசைவேகங்கள் உயரும் வலப்பக்கமாக நகர்கிறது. உச்ச நிலை தட்டையாவது, திசைவேகங்கள் பரவலாக மூலக் கூறுகளிடையே வியாபித்திருப்பதைக் காட்டுகிறது. சராசரித் திசைவேகத்தைக் காட்டிலும் மிக அதிகமான திசை வேகங்களைக் கொண்ட மூலக்கூறுகளின் தொகை கணிசமான அளவு அதிகமாகி யிருப்பது ஒரு முக்கிய முடிவு ஆகும். A என்னும் புள்ளி குறிக்கும் திசைவேகத்தை எடுத்துக் கொள்வோம். I ஆவது வெப்ப நிலையில் இந்தத் திசை வேகத்தைக் கொண்ட மூலக்கூறுகளின் பகுதி BA ஆகும். ஆனால், உயர்ந்த வெப்ப நிலையான II-ல் இதே அளவு திசைவேகத்தைக் கொண்ட மூலக்கூறுகளின் பகுதி AB' ஆகும் மேலும், A என்னும் புள்ளி குறிக்கும் திசைவேகத்தையோ அல்லது அதைவிட அதிகமான திசைவேகங்களையோ கொண்ட மொத்த மூலக்கூறுகளின் பகுதியை, A என்னும் புள்ளியிலிருந்து முடிவற்ற தூரம்வரை, வரைகோட்டின் கீழுள்ள பரப்பைக் கொண்டு முடிவு செய்யலாம். வெப்ப நிலை அதிகமான இந்த மூலக்கூறுகளின் தொகையும் அதிகரித்திருப்பதை வரைபடம் தெளிவாகக் காட்டுகிறது.

மாக்ஸ்வெல் சமன்பாட்டில் வரும் $\left(e - \frac{MC^2}{2RT}\right)$ என்னும் படிக்குறி அளவை எண் (exponential factor), வெப்ப நிலை ஏறுவதன் விளைவு அதிகமான வேகங்களைக் கொண்ட மூலக்கூறுகளின் விகிதம் பெருகுவதை, அதாவது, அதிகமான இயக்க ஆற்றல் பெருகுகிறது என்பதைக் குறிக்கிறது. ஒவ்வொன்றும் 'C' அளவு திசைவேகத்தைக் கொண்ட ஒரு மோலிலுள்ள எல்லா மூலக்கூறுகளினுடைய இயக்க ஆற்றலை $\frac{1}{2}MC^2$ என்ற அளவு குறிக்கிறது. இந்த அளவை மூலக்கூறுகளின் மொத்த இயக்க ஆற்றலாகக் காட்டும் E என்ற குறியீட்டால் காட்டினால், போல்ட்ஸ்மன் காரண எண் (Boltzmann factor) என்று அடிக்கடி குறிப்பிடப்படும் படிக்குறிக் காரண எண்ணை $e - \frac{E}{RT}$ என்று எழுதலாம். வெப்பநிலைக் குறியாகிய T, குறை படிக்குறி அளவைப் பின்னத்தின் பின்னுறுப்பாக (Demominator of the negative exponent) வருவதால் இதன் மதிப்பு வெப்ப நிலை அதிகரிக்க அதிகரிக்கிறது. E-ன் மதிப்பு எவ்வளவுக்கெவ்வளவு அதிகமாக இருக்கின்றதோ அவ்வளவுக்

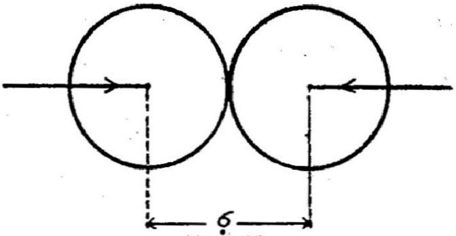
கவ்வளவு போல்ட்ஸ்மன் காரண எண்ணின் மதிப்பும் அதிகரிக்கிறது. வேதி வினைகளின் வேகங்களைக் கணக்கிடும் கோட்பாட்டிற்கு (Theory of reaction rates) இம் முடிவு பிரத்தியேகமான முக்கியத்துவமுடையது.

பௌதிக வேதியியலில் அடிக்கடி பயன்படும் ஒரு பொதுவான எண்ணுருக் கோவையின் ஒரு பிரத்தியேகமான வகைதான் மாக்ஸ்வெல்லின் சமன்பாடு. போல்ட்ஸ்மன் சமன்பாடான $\frac{n_2}{n_1} = e - \frac{E}{RT}$ தான் இந்த எண்ணுருக் கோவை. இதில் $n_1$ என்பது குறிப்பிட்ட பருமனிலுள்ள குறிப்பிட்ட ஆற்றல் நிலையிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணையும், $n_2$ என்பது அதே பருமனில் குறிப்பிட்ட இரண்டாவது ஆற்றல் நிலையிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணையும் குறிக்கின்றன. இரண்டாவது நிலையிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் மொத்த ஆற்றல் முதல் நிலையிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் மொத்த ஆற்றலைவிட ஒரு மோலுக்கு E வீதம் அதிகமாயிருக்கும். இரண்டு நிலைகளும் ஒரே வெப்ப நிலையில்தான் இருக்கும்.

## வாயுவிலுள்ள மூலக்கூறின் சராசரிக் கட்டில்லா வழி (Mean Free Path)

ஒரு மூலக்கூறின் அடுத்தடுத்து வரும் இரு மோதல்களுக்கிடையிலுள்ள சராசரித் தூரம், சராசரிக்கட்டில்லா வழி ஆகும். அதன் மதிப்பு, குறிப்பிட்ட பருமனிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் தொகையையும், இரு மூலக்கூறுகள் மோதும்போது அவைகளின் மையங்களுக்குள்ள தூரத்தையும் பொறுத்திருக்கிறது. இரு மூலக்கூறுகள் ஒன்றையொன்று நெருங்கும்போது அவைகளின் பின்தள்ளும் விசை (repulsive force) அதிகமாகிக் கொண்டேவந்து ஓரிடத்தில் மூலக்கூறுகளை எதிர்த்திசையில் திருப்பிவிடுகிறது. இம் மூலக்கூறுகள் மிக நெருக்கமாக அணுகும்போது அவைகளின் மையங்களுக்குள்ள தூரம், படத்தில் (படம் 10) காட்டியபடி $\sigma$ என்று குறிக்கப்படும் மோதல் விட்டம் (collision diameter) ஆகும்.

குறிக்கோள் வாயுக்களின் மூலக்கூறுகள் மிக நுணுக்கமானவையாக இருப்பினும், அவைகளின் பரஸ்பர வெறுப்பு விசை காரணமாக அவைகளின் மோதல் விட்டம் கணிசமான



படம்-10

அளவு இருக்கும். மூலக்கூறுகளின் சராசரிக் கட்டில்லா வழி யின் மதிப்புக் கீழ்க்கண்ட அளவு இருக்கிறது எனக் கணக் கிடலாம்.

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi n \sigma^2}$$

இந்தச் சமன்பாட்டில் l என்பது மூலக்கூறின் சராசரிக் கட்டில்லா வழியையும், n என்பது அலகு பருமனளவிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் தொகையையும், σ என்பது மோதல்களின் விட்டத்தையும் குறிக்கின்றன.

வாயுக்களின் பாகுநிலைக் குணகத்திற்கும் (Coefficient of viscosity) அவைகளின் சராசரிக் கட்டில்லா வழிக்கும் தொடர்பு இருப்பதால், முன்னதைச் செய்முறைகளால் அளந்து பின் னதைக் கணக்கிடலாம். அனேகமாக எல்லா வாயுக்களிலும் மூலக்கூறுகளின் சராசரிக் கட்டில்லா வழியின் தூரம் கிட்டத் தட்ட $10^{-5}$ செ.மீ. இருக்கும். இதன் மதிப்பு எல்லா வாயுக் களிலும் ஏறத்தாழ ஒரே அளவு இருப்பதன் காரணம் வருமாறு: குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையிலும் அழுத்த நிலையிலும் அலகு பருமனிலுள்ள எல்லா வாயுக்களிலும் மூலக்கூறுகளின் தொகை சமமாக இருக்கும். மற்றும், சாதாரண வெப்ப நிலையிலும் அழுத்த நிலையிலும் வாயுக்களின் மோதல் விட்டங்கள் $2\times10^{-8}$ லிருந்து $4\times10-8$ செ.மீ. வரை வேறுபடுகின்றன. ஆகையால், l-ன் மதிப்பு ஒரு வாயுவுக்கும் மற்றொரு வாயுவுக்கும் அதிகமாக மாறுபடுவதில்லை. மற்றும், மூலக்கூறுகளின் தொகை ஒரு குறிப்பிட்ட பருமனளவுள்ள வாயுவின் வெப்ப நிலைக்கு நேர் விகித சமமாகவும், அழுத்த நிலைக்கு எதிர்விகித சமமாகவும் இருப்பதால், வாயுவின் சராசரிக் கட்டில்லா வழி, வெப்ப நிலைக்கு எதிர்விகித சமமாகவும், அழுத்தத்திற்கு நேர்விகித சமமாகவும் இருக்கிறது.

சாதாரண வெப்ப நிலையிலும் வாயு மண்டல அழுத்த நிலையிலும் வாயுவின் சராசரிக் கட்டில்லா வழி $10^{-5}$ செ.மீ. அளவு இருப்பதால், இதன் மதிப்பு 1 செ.மீ. ஆவதற்கு வாயுவின் அழுத்தத்தை $10^{-5}$ வா.ம. அழுத்த நிலைக்குக் குறைக்கவேண்டுமெனத் தெரிகிறது.

## மூலக்கூறின் மோதல் எண்

## (Collision Number)

சாதாரண வெப்ப நிலையிலும் வாயுமண்டல அழுத்தத்திலும் வாயுவின் மூலக்கூறு மற்றொரு மூலக்கூறை நெருங்க மிகக் குறைந்த தூரமான $10^{-5}$ செ.மீ. நகர வேண்டியிருக்கிறது என்று கண்டோம். ஓர் அலகு நேரத்தில் ஒரு வாயுவின் எல்லா மூலக்கூறுகளிடையும் நிகழும் மோதல்களின் எண்ணிக்கை வெகு அதிகமாக இருக்குமென்று தெரிகிறது. மோதல்கள் நிகழ்வதற்கு மூலக்கூறுகள் 1 செ.மீ. தூரம் நகரவேண்டியிருப்பதாலும், ஒரு விநாடியில் 'C' செ.மீ. (சராசரித் திசைவேகம்) நகருவதாலும், ஒரு மூலக்கூறு மற்றவைகளுடன் ஒரு விநாடி நேரத்தில் $\frac{C''}{l}$ தடவை மோதும் என்றாகிறது. ஆகையால், அலகு பருமனிலுள்ள 'n' எண்ணிக்கை மூலக்கூறுகள் எல்லாம் ஒரு விநாடியில் $\frac{nC''}{l}$ தடவை மோதுகின்றன என்று தோன்றும். ஆனால், இரண்டு மூலக்கூறுகள் மோதும்போது ஒரு மோதல் தான் ஏற்படுகிறது. ஆகையால், மேற்கண்ட எல்லா மூலக்கூறுகளின் மொத்த மோதல்களின் எண்ணிக்கையை இரண்டால் வகுத்தால், மூலக்கூறுகளின் மோதல் எண் Z வரும். அதாவது, அலகு பருமனுள்ள வாயுவில் ஒரு விநாடியில் ஏற்படும் எல்லா மோதல்களின் எண்ணிக்கை $= \frac{1}{2}\frac{nC''}{l}$ சராசரி வேகமான C-ன்" மதிப்பையும் l-ன் மதிப்பையும் ஈடுசெய்தால் Z-ன் மதிப்புக் கிடைக்கும்.

$$C'' = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad l = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi n\sigma^2}$$

$$\text{ஆகையால், } Z = 2n^2\sigma^2\sqrt{\frac{\pi RT}{M}}.$$

இந்தச் சமன்பாட்டில் காணும் எல்லாக் குறியீடுகளும் முன்னமேயே விளக்கப்பட்டிருக்கின்றன. $\sigma$-வின் மதிப்பை ஈடு செய்தால் Z-ன் மதிப்புப் பின்வருமாறு:

$Z = \frac{4nd}{3\pi\eta} \cdot \frac{RT}{M}$. இதில் d என்பது வாயுவின் அடர்த்தியையும், $\eta$ என்பது வாயுவின் பாகுநிலைக் குணக எண்ணையும் (coeffiicient of viscosity) குறிக்கின்றன.

ஒரு க.செ.மீ. பருமனில் ஒரு விநாடியில் மூலக்கூறுகளிடையே ஏற்படும் மோதல்களைச் சாதாரண வெப்பநிலையிலும் அழுத்தநிலையிலும் கணக்கிட்டால் மிகப் பெரிய தொகையான $10^{28}$ வருகிறது. வாயுவின் மூலக்கூறெடை எண் மாறுவதால் இதன் மதிப்பு அதிகமாக மாறுவதில்லை. மற்றும், திட்டமான அழுத்த நிலையில் வெப்ப மாற்றமும் அதிகமாகப் பாதிப்பதில்லை. ஆனால், அலகு பருமனுள்ள வாயுவிலுள்ள மொத்த மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையின் வர்க்கத்திற்கு மூலக்கூறுகளின் மொத்தமோதல்கள் நேர்விகித சமமாக இருக்கின்றன. அதாவது, $Z \propto n^2$ ஆகையால், திட்டமான வெப்ப நிலையில், மோதல் எண்களும் அழுத்தத்தின் வர்க்கமும் நேர்விகித சமமாக இருக்கும். வாயுவின் அழுத்தத்தை அதிகப்படுத்தினால் மோதல் எண்களின் தொகை வேகமாகக் கூடும்.

ஒரு க.செ.மீ. பருமனுள்ள A, B என்னும் இரு வாயுக்களின் கலவையில் ஒரு விநாடியில் A-ன் மூலக்கூறுக்கும் B-ன் மூலக்கூறுக்கும் தனித்தனியே ஏற்படும் மோதல்களைப் போல் மொத்தமாக எல்லா மூலக்கூறுகளினாலும் ஏற்படும் மோதல் எண் ZAB ஐக் கணக்கிடலாம்.

$$Z_{AB} = n_A n_B \, \sigma_{AB}^2 \left( 8\pi RT \cdot \frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \right)^{\frac{1}{2}}$$

இதில் $n_A$, $n_B$ என்பன ஒரு க.செ.மீ.-ல் முறையே காணப்படும் மொத்த மூலக்கூறுகளையும், $M_A$, $M_B$ என்பன இரு வாயுக்களின் மூலக்கூறெடை எண்களையும் குறிக்கின்றன.

A-யும் B-யும் ஒன்றாக இருந்தால், அதாவது, தூய்மையான வாயுவில் இந்தச் சமன்பாட்டின் மதிப்பு $Z = 2n^2 \sigma^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}}$ என்றாகிறது. இந்தச் சமன்பாடு மேல்கண்ட சமன்பாட்டின்

மதிப்பை இரண்டால் வகுத்து வந்த முடிவாகும். இல்லையென்றால் ஒரு மூலக்கூறு தன்னுடனேயே மோதிக் கொள்வதாக ஏற்பட்டுவிடும்.

## வாயுவின் மூலக்கூறுகளின் மோதல் விட்டம்

வாயுவின் பாகுநிலைக் குணக எண் தெரிந்திருந்தால் மூலக்கூறுகளின் மோதல் விட்டத்தைக் கணக்கிடலாம். அனேகமாக எல்லா வாயுக்களுக்கும் மோதல் விட்டம் $2 \times 10^{-8}$ - லிருந்து $4 \times 10^{-8}$ செ.மீ. வரைதான் இருக்கிறது. $10^{-8}$ செ.மீ. = ஓர் ஆங்ஸ்ட்ராங் அலகு. ஆகையால், வாயுக்களின் மூலக்கூறுகளின் மோதல் விட்டம் 2A முதல் 4A வரை இருக்கும். இந்த முறையில் கிடைத்த மோதல் விட்டத்தின் மதிப்பிற்கும், மற்ற முறைகளில் கிடைத்த மதிப்பிற்கும் அதிக மாறுபாடு இல்லை.

## மூலக்கூறுகள், உண்மையில் உள்ள பொருள்கள் — அவாகாட்ரோ எண்

வாயுக்களின் இயக்கப் பண்புக் கொள்கைகளின் வழியாகக் கண்ட முடிவுகளும் சோதனைச்சாலைகளில் கண்ட முடிவுகளும் பொதுவாக ஒத்திருப்பதால், வாயுக்களின் இயக்கப் பண்பாட்டுக் கொள்கைகள் உண்மையானவை எனக் கொள்ளலாம். ஆனால், இன்னும் நேர்முறையான முகாந்தரம் கிடைத்தால் உண்மையில் மூலக்கூறுகள் உள்ளன என்று நம்பலாம். பிரௌனியன் சலனம் (Brownian movement) என்னும் கூற்றின் அடிப்படையில், 1908ஆம் ஆண்டு J. பெர்ரின் என்பவர், மூலக்கூறுகள் நிச்சயமாக உள்ளன என்னும் கோட்பாட்டுக்கு நேர்முறையான முகாந்தரத்தைக் கண்டார். மகரந்தப் பொடியைத் தண்ணீரில் விட்டால் அவைகளின் துகள்கள் ஓயாமல் இங்குமங்கும் நகர்ந்துகொண்டிருப்பதை ராபர்ட் பிரௌன் என்பவர் 1827-ல் கண்டார். எல்லாச் சிறு துகள்களிலும் இந்தப் பிரௌனியன் சலனம் உண்டாகிறது. சிறு துகள்களின் தன்மைகளையும் சலனம் ஏற்படும் ஊடகங்களையும் (medium) இந்தச் சலனம் பொறுத்திருக்கவில்லை. ஊடகத்தின் மூலக்கூறுகள் இடைவிடாமல் துகளைப் பல பாகங்களிலிருந்தும் மோதுவதால் துகளில் உண்டாகும் சலனமே பிரௌனியன் சலனம் ஆகும் என்பது இப்பொழுது எல்லோரும் ஒத்துக்கொண்ட உண்மையாகும்.

அங்குமிங்கும், நிற்காமல் ஓடிக்கொண்டிருக்கும் துகள்களே தங்களை எல்லாப் பக்கங்களிலும் சூழ்ந்து எப்பொழுதும் ஓடியாடிக்கொண்டிருக்கும் மூலக்கூறுகளுக்குச் சான்று. உண்மையில் பிரௌனியன் சலனம், மூலக்கூறுகளின் சலனத்தை நுண்நோக்கி வழியாகப் பார்த்தால் எப்படி இருக்குமோ அப்படி இருக்கிறது.

உயரமான தண்டில் உள்ள வாயுவின் மூலக்கூறுகள் புவி ஈர்ப்புக் காரணமாக சமமாக வியாபித்திருப்பதில்லை. கீழ் மட்டத்தில், மேல்மட்டத்திலிருப்பதைவிட அதிகமான மூலக்கூறுகள் இருக்கின்றன. வாயுமண்டல அழுத்தம் மேலே போகப்போகக் குறையுமென்பதை இந்த உண்மை விளக்குகிறது. போல்டஸ்மன் சமன்பாட்டிலிருந்து, மூலக்கூறுகள் செங்குத்தான நிலையில் எப்படி வியாபித்திருக்கின்றன என்பதைக் கணக்கிடலாம். புவி ஈர்ப்பு விசையினால் $h_1$, $h_2$ என்ற இரண்டு மட்டங்களிலுள்ள ஒரு மூலக்கூறின் நிலை ஆற்றலின் (potential energy) வேறுபாடு $= mg\,(h_2-h_1)$ ஆகும். இதில் 'm' என்பது ஒரு தனி மூலக்கூறின் எடையாகும்; 'g' என்பது புவி ஈர்ப்பு விசையாகும். ஒரு மோல் வாயுவிலுள்ள மூலக்கூறுகளுக்கு இந்த நிலை ஆற்றலின் வேறுபாடு $= Nmg\,(h_2-h_1)$ ஆகும். இங்கு N என்பது அவகாட்ரோ எண். அதாவது, ஒரு கிராம் மூலக்கூறெடையிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் உண்மையான எண்ணிக்கையாகும். போல்ட்ஸ்மன் சமன்பாட்டிலுள்ள $E = Nmg\,(h_2 - h_1)$. ஆகையால், $n_1$, $n_2$ என்பன $h_1$, $h_2$ என்னும் மட்டங்களிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் தொகையாகும்.

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\frac{Nmg\,(h_2-h_1)}{RT}}$$

சமன்பாட்டிற்கு இரு பக்கத்திற்கும் இயற்கை மடக்கை எடுத்தால்,

$$\log_e \frac{n_1}{n_2} = \frac{Nmg\,(h_2-h_1)}{RT}\ .$$

பெர்ரின் என்னும் விஞ்ஞானி, பிரௌனியன் சலனத்தைப் பற்றி ஆராய்ந்து, திரவத்தில் கரையாமல் தொங்கு நிலையிலுள்ள துகள்களுக்கும் வாயுக்களிலுள்ள மூலக்கூறுகளுக்குமுள்ள ஒற்றுமையைச் சுட்டிக்காட்டி, போல்ட்ஸ்மன் சமன்பாட்டைத் திரவத்தில் கரையாமல் தொங்கு நிலையில் உள்ள துகள்களுக்கும் பயன்படுத்தலாம் என வெளியிட்டார். இதில் ஒரே ஒரு

மாற்றம் என்னவெனில், திரவத்தில் உள்ள துகள்களின் மிதப்புத் தன்மையையும் (buoyancy) கணக்கில் எடுத்துக் கொள்ள வேண்டுமென்பதுதான். அதன்படி அவர் வெளியிட்ட சமன்பாடாவது :

$$\log_e \frac{n_1}{n_2} = \frac{Nmg\,(h_2 - h_1)}{RT} \cdot \left(1 - \frac{d'}{d}\right)$$

இங்கு m என்பது திரவத்தில் தொங்கும் துகள்களின் எடையையும், d என்பது அவற்றின் அடர்த்தியையும், d' என்பது திரவத்தின் அடர்த்தியையும் குறிக்கின்றன. தொங்கும் துகள், உருண்டை வடிவமாக இருப்பதாகக் கொண்டால், $m = \frac{4}{3}\pi r^3 d$ ஆகிறது. இதில் r என்பது துகளின் ஆரத்தைக் குறிக்கிறது. m-ன் மதிப்பைச் சமன்பாட்டில் புகுத்திச் சமன்பாட்டை ஒழுங்குபடுத்தினால்,

$$\frac{RT}{N} \log_e \frac{n_1}{n_2} = \frac{4}{3} \pi r^3 g \, (h_2 - h_1) - (d - d')$$

காம்போஜ், மாஸ்ட்டிக் (gamboge and mastic) என்னும் மரப்பிசின்களின் உருண்டை வடிவமானவும், நுண்நோக்கி மூலம் தெரியக்கூடியனவுமான துகள்களைத் தண்ணீரில் தொங்கவிட்டு, பேர்ரின் என்பவர் பல மட்டங்களிலுள்ள துகள்களின் எண்ணிக்கைகளையும், அவைகளின் ஆரங்களையும், அடர்த்தியையும் கணக்கிட்டார். சமன்பாட்டிலுள்ள எல்லாக் குறியீடுகளின் மதிப்புகளும் தெரியுமாகையால் N என்னும் அவாகாட்ரோ எண்ணைக் கணக்கிடலாம். பல பரவலான வேறுபாடுள்ள நிலைகளில் சோதனைகளை நிகழ்த்தியதன் பயனாக பெர்ரின், அவாகாட்ரோ எண்ணின் மதிப்பை $6 \times 10^{23}$ என்று கணக்கிட்டார்.

நேர்முகமாகவோ அல்லது மறைமுகமாகவோ வாயுக்களின் இயக்கப் பண்புக் கொள்கையைப் பயன்படுத்தி அவாகாட்ரோ எண்ணைக் கண்டுபிடிப்பதைத் தவிர, இன்னும் இயக்கப் பண்புக் கொள்கைக்கும் கொஞ்சமும் தொடர்பில்லாத பல முறைகளையும் பயன்படுத்தி அவாகாட்ரோ எண்ணைக் கணக்கிடலாம். அவைகளில் ஒரு முறையைக் காண்போம். ரேடிய உலோகம் சிதைவுறும்போது தி.வெ.அ. நிலையிலுள்ள ஹீலிய வாயு ஓர் ஆண்டிற்கு ஒரு கிராம் ரேடியத்திலிருந்து 0·043 க.செ.மீ. அளவு வெளியாகிறது. அதே அளவுள்ள ரேடியம் அதே நேரத்தில் வெளிப்படுத்தும் $\alpha$ கதிர்களின்

எண்ணிக்கை நேரடியாகச் சோதனை முறையில் கண்டது $11{\cdot}6 \times 10^{-17}$ ஆகும். ஹீலியத் தனிமத்துக்கு அணுவும் மூலக்கூறும் ஒன்றாகையால் ஒவ்வொரு $\alpha$ கதிரும் ஒவ்வொரு ஹீலிய அணு அல்லது மூலக்கூறைக் கொடுக்கிறது. ஆகையால், $0{\cdot}043$ க.செ.மீ. ஹீலிய வாயுவில் $11{\cdot}6 \times 10^{17}$ அணுக்கள் இருக்க வேண்டும் என்று தெரிகிறது. ஒரு மோல் வாயுவின் பருமன் 22,400 க.செ.மீ. ஆகையால், ஒரு மோலிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் தொகை வருமாறு :

$$N = \frac{11{\cdot}6 \times 10^{17} \times 22{\cdot}400}{0{\cdot}043} = 6{\cdot}05 \times 10^{23}$$

பிரௌனியன் சலனத்தைப் பயன்படுத்தி வந்த முடிவிற்கும் இந்த முடிவிற்குமுள்ள குறிப்பிடத்தக்க ஒற்றுமை, உண்மையிலேயே மூலக்கூறுகள் வாயுக்களில் உள்ளன என்னும் கருத்தை மிக அழுத்தமாக வலியுறுத்தும் சான்றாகும்.

## வாயுக்களின் கனல் ஏற்புத்திறன் (Heat Capacities of Gases)

எந்தப் பொருளையும், உள்ள நிலைக்குமேல் 1 டிகிரி வெப்ப நிலை அதிகமாக உயர்த்துவதற்குத் தேவைப்படும் வெப்ப அளவுக்குப் 'பொருளின் கனல் ஏற்புத்திறன்' எனப் பெயர். பொருளின் எடை 1 கிராமாக இருந்தால் கனல் ஏற்புத்திறனுக்குப் பொருளின் சுயவெப்பம் என்று பெயர். பௌதிக வேதியியலில் நாம் அடிக்கடி பயன்படுத்தும் அளவு ஒரு மோல். ஆகையால், ஒரு மோலளவுள்ள பொருளின் கனல் ஏற்புத்திறனை மோல் வெப்பம் (Molar heat capacity) எனக் கூறலாம். கனல் ஏற்புத்திறனைக் காலரி அலகில் குறிப்பிட வேண்டும்.

வெப்பநிலையும் அழுத்த நிலையும் மாற அனுமதித்திருக்கிறதா, இல்லையா என்பதைப் பொறுத்து வாயுக்களின் கனல் ஏற்கும் திறன் மாறும். வாயுவின் பருமனை நிலையாக வைத்து வெப்ப நிலையை உயர்த்தினால், அதாவது, அழுத்தத்தைப்பெருகவிட்டால், வாயுவின் கனல் ஏற்புத்திறனுக்கு 'வாயுவின் நிலைத்த பருமனில் கனல் ஏற்புத்திறன்' என்று பெயர். இதே விதமாக வாயுவின் அழுத்தத்தை நிலையாக வைத்துப் பருமனைப் பெருகவிட்டால், 'வாயுவின் நிலைத்த அழுத்தத்தில் கனல் ஏற்புத்திறன்' என்று பெயர். மோல் வெப்பங்களை $C_v$, $C_p$ என்னும் குறியீடுகளால் குறிக்கலாம். வாயுக்களின் மூலக்கூறுகளுக்கு, இடமாற்றம் ஏற்படுவதால் உண்டாகும் ஆற்றல் மட்டும் இருப்பதாக

வைத்துக்கொள்வோம். இந்த ஆற்றலின் அளவை வாயுக்களின் இயக்கப் பண்புக் கொள்கைகளைப் பயன்படுத்திக் கணக்கிடலாம்.

$PV = \frac{1}{3}\ nmc^2$ ; $E_k = \frac{1}{2}\ nmc^2$. இங்கு $E_k$ என்பது ஒரு மோலிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் இயக்க ஆற்றலைக் குறிக்கிறது.

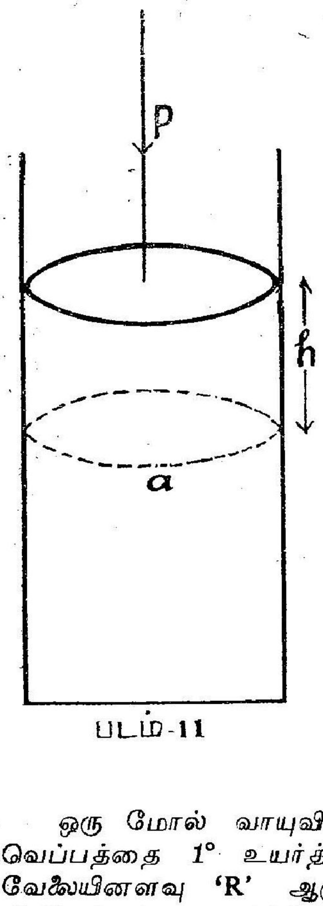
$$PV = \frac{2}{3}\left(\frac{1}{2}\ nmc^2\right) = \frac{2}{3}\ E_k = RT \text{ அல்லது } E_k = \frac{3}{2}\ RT$$

வாயுவின் பருமனை நிலையாக வைத்து வெப்பத்தை ஏற விட்டால் மூலக்கூறுகளின் இயக்க ஆற்றலைக் கூட்டுவதற்கு மட்டும் வெப்பம் பயன்படுமாகையால், T°A வெப்ப நிலையில் $E_k = \frac{3}{2}\ RT$. வெப்ப நிலையை 1 டிகிரி கூட்டினால் இயக்க ஆற்றல் $E_k = \frac{3}{2}\ R\ (T + 1)$ ஆகிவிடுகிறது. ஆகையால், ஒரு டிகிரி வெப்ப ஆற்றலைக் கூட்டுவதால் இயக்க ஆற்றலின் ஏற்றம் $= \frac{3}{2}\ R\ (T + 1) - \frac{3}{2}\ RT = \frac{3}{2}\ R$. வாயு மாறிலியின் மதிப்பு ஒரு மோலுக்கு ஒரு டிகிரிக்கு 2 காலரியாதலால், வாயுவின் கனல் ஏற்புத்திறன் (திட்டப் பருமனில்) 3 காலரிகள்/டிகிரி/மோல் என்றாகிறது. ஹீலியம், நியான் போன்ற வாயுக்களுக்கும் பாதரசம், பொட்டாசியம் போன்ற உலோக ஆவிகளுக்கும் செய்முறையால் கண்ட தொகையும் இவ்வளவே இருக்கின்றது. இவ் வாயுக்களிலெல்லாம் மூலக்கூறு ஓர் அணுவையே கொண்டிருக்கின்றது. அதாவது, இவைகளெல்லாம் 'ஓரணு வாயுக்கள்' என்று பெயர் பெறும். மூலக்கூறுகள் எல்லாம் இடமாற்றத்திற்குரிய ஆற்றலை மட்டும் பெற்றிருக்கின்றன.

ஒரு வாயு விரியும்போது வாயு மண்டல அழுத்தத்தை எதிர்த்து வேலைசெய்ய வேண்டியிருக்கிறது. ஆகையால், ஒரு வாயுவின் வெப்பத்தை, அழுத்தத்தை நிலையாக வைத்து அதிகரித்தால், வாயுவின் பருமன் அதிகரிக்கும். இதற்கு நாம் வாயுவின் மூலக்கூறுகளின் இயக்க ஆற்றலைப் பெருக்குவதோடு, வாயு, பருமனில் விரியும்போது செய்யும் வேலைக்கும் வேண்டிய வெப்பத்தை ஊட்ட வேண்டியிருக்கும். வாயு, நிலையான வெளி அழுத்தத்தை எதிர்த்து விரியும்போது செய்யும் வேலையைக் கீழே வருமாறு நிர்ணயிக்கலாம்.

'a' ச.செ.மீ. குறுக்குப் பரப்பு (Cross section) கொண்ட வாயு நிறைந்த உருளையில உள்ள உந்து தண்டின் (piston) மேல் P டைன்கள்/ச.செ.மீ. அழுத்தம் அழுத்துகிறது என்று வைத்துக்கொள்வோம் (படம் 11). உந்து தண்டின் மேல் அழுத்தும் விசையின் அளவு, அழுத்தத்தையும் பரப்பையும்

பெருக்கி வரும் தொகையாகும்; அதாவது, Pa டைன்கள். அழுத்தத்தின் அளவை நிலையாக வைத்து வாயு விரிந்து, h செ மீ. தூரம் உந்து தண்டின் மேல் எழும்புவதாக வைத்துக் கொள்வோம். அழுத்திக்கொண்டிருக்கும் விசையை நகர்ந்த தூரத்தால் பெருக்கினால், வெளியழுத்தத்தை எதிர்த்துச் செய்த வேலையினளவு தெரியும். ஆகையால், வாயு விரியும்போது செய்யும் வேலையினளவு = Pa· h எர்குகள். a· h என்னும் அளவு வாயு விரியும் போது, பருமனில் ஏற்படும் விரிவு ஆகும். இதை $\triangle V$ என்று கொண்டால், வேலையினளவு $P\triangle V$ ஆகும். இந்த முடிவு, பொருள், வாயு, திரவ, தி- ஆகிய மூன்றில் எந்த நிலையிலிருப்பினும் பொருந்தும்.



படம்-11

வாயு விதிகளின்படி ஒரு மோல் வாயு T°A வெப்பநிலையிலிருந்தால், $PV = RT$ என்னும் சமன்பாடு பொருந்தும். அழுத்தத்தை நிலையாக வைத்து வாயுவின் வெப்பத்தை 1° உயர்த்தினால், பருமனின் $\triangle V$ அதிகரிக்கிறது. ஆகையால், $P(V + \triangle V) = R(T + 1)$. முதல் சமன்பாட்டை இதில் புகுத்தினால் $P\Delta V = R$ ஆகும்.

ஒரு மோல் வாயுவின் அழுத்தத்தை நிலையாக வைத்து வெப்பத்தை 1° உயர்த்தினால், வாயு விரிந்து, செய்யும் வேலையினளவு 'R' ஆகும். வாயு, நிலையான அழுத்தத்தில் 1° வெப்பத்தை உயர்த்துவதால் ஏற்படும் இயக்க ஆற்றலான $\frac{3}{2}R$ - உடன் வாயு விரியும்போது செய்யும் வேலையினளவான Rஐயும் கூட்டினால், வாயுவின் நிலையான அழுத்தத்தில் கனல் ஏற்புத்திறன் எவ்வளவு என்று கணக்கிடலாம்.

$$C_p = C_v + R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

வாயுவின் அழுத்தத்தை நிலையாக வைத்து வெப்பத்தை 1° உயர்த்தி, அதன் கனல் ஏற்புத்திறனிலிருந்து வாயுவின் பருமனை

நிலையாக வைத்து, 1° வெப்பத்தை உயர்த்தி அதன் கனல் ஏற்புத்திறனைக் கழித்த மிச்சம் 'R' ஆகும். இரண்டாவதாக, மூலக்கூறுகள் இடம்பெயரும் ஆற்றல் மட்டும் உள்ள வாயுக்களின் இரண்டு வகைக் கனல் ஏற்புத்திறன்களின் விகிதமாவது $\frac{5}{3} = 1{\cdot}667$. இந்த விகிதத்தை $v$ என்னும் குறியீட்டால் குறித்தால்,

$$v = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = 1{\cdot}667.$$

இந்த முடிவு, இயக்க ஆற்றல் மட்டுமுள்ள மூலக்கூறுகளையுடைய வாயுக்களுக்கு மட்டும் பொருந்தும். ஓரணு மூலக்கூறுகளுக்கு எல்லா வெப்ப நிலைகளிலும் இம் முடிவு பொருந்தும்.

**பல அணு மூலக்கூறுகளின் கனல் ஏற்புத்திறன் :** இரண்டு அல்லது மூன்று அணுக்களைக் கொண்ட மூலக்கூறுகளைக் கொண்ட வாயுக்களின் கனல் ஏற்புத்திறன்களை ஆராயும்பொழுது, $C_p$, $C_v$ இவைகளினளவு ஒரு மோலுக்கு ஒரு டிகிரிக்கு 'R', அதாவது, 2 காலரிகளாக இருக்கிறது. ஆனால், $C_p$, $C_v$ இவைகளின் மதிப்பு $\frac{5}{2}$ R, $\frac{3}{2}$ R இவைகளைவிடக் கூடுதலாக இருக்கிறது. ஆகையால், ஒன்றிற்கு மேற்பட்ட அணுக்களைக் கொண்ட மூலக்கூறுகளுக்கு

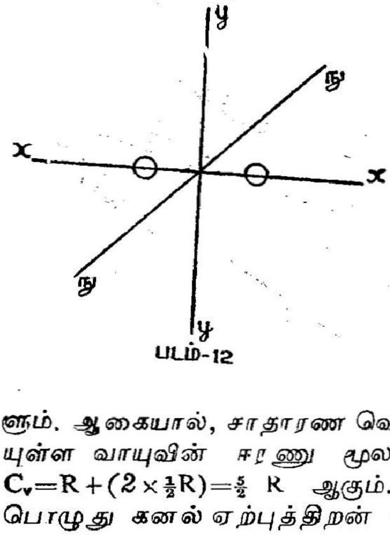
$$v = \frac{\frac{5}{2}R + x}{\frac{3}{2}R + x} < 1{\cdot}667 \text{ ஆகிறது.}$$

அதாவது, கனல் ஏற்புத்திறன்களின் விகிதம் 1·667ஐ விடக் குறைவாயிருக்கிறது. இந்த முரண்பாட்டிற்குக் காரணம் வருமாறு : ஒன்றிற்கு மேற்பட்ட அணுக்களைக் கொண்ட மூலக்கூறுகளுக்கு இடமாற்றத்தாலுள்ள ஆற்றலைத் தவிர வெப்பநிலை கூடும்பொழுது அதிகரிக்கும் மற்ற வகை ஆற்றல்களும் சேர்ந்து, அவைகளின் கனல் ஏற்புத்திறனை அதிகரிக்கின்றன. அவைகளாவன :

(1) சுழற்சி சார்பான (Rotational) ஆற்றல்; (2) அலைவதிர்வு சார்பான (Vibrational) ஆற்றல். ஒன்றுக்கொன்று செங்குத்தான மூன்று அச்சுகளைச் சுற்றி மூலக்கூறு முழுதுமே சுழலுவதாலேற்படும் ஆற்றலைச் சுழற்சி சார்பான ஆற்றல் என்றும், மூலக்கூறுகளினுள் அணுக்கள் முன்னும் பின்னுமாக ஊசலாடுவதோடு இணைந்த ஆற்றலை அலைவதிர்வு சார்பான ஆற்றல் என்றும் கூறலாம்.

ஆற்றலின் சம பங்கீட்டுக் கொள்கைப்படி (Principle of Equipartition of Energy), ஒரு மூலக்கூறு தெளிவாகக் காட்டும் ஒவ்வொரு வகை ஆற்றலும் கனல் ஏற்புத்திறனுக்கு $\frac{1}{2}$ R அளவு வழங்குகிறது. ஆகையால், மூலக்கூறு மூன்று திசைகளிலும் இடப்பெயர்ச்சி செய்தலாலேற்படும் $\frac{3}{2}$ R அளவு ஆற்றலையும், ஒவ்வொரு வகைச் சுழற்சிக்கும் $\frac{1}{2}$ R அளவு ஆற்றலையும், ஒவ்வொரு வகை அலைவதிர்வு சார்பான ஊசலாடலுக்கும் $\frac{1}{2}$ R அளவு ஆற்றறலையும் கூட்டி, மொத்தக் கனல் ஏற்புத்திறன் எவ்வளவு என்று கணக்கெடுக்கலாம்.

ஈரணு மூலக்கூறை, உடற்பயிற்சி செய்ய உதவும் சிறிய இருமுனைப் பளுக்கருவியாக உருவகப்படுத்தலாம். மூலக்கூறு முழுமையாக x, y, z ஆகிய மூன்று திசைகளிலும் இடப்பெயர்ச்சியாலேற்படும் ஆற்றலைப் பெற்றிருக்கும் (படம் 12). இதோடுகூட அந்த மூலக்கூறு x, z ஆகிய இரண்டு அச்சுகளைச் சுற்றிச் சுழலும். x அச்சைச் சுற்றி மூலக்கூறு சுழன்றாலும் வெப்ப நிலையை உயர்த்தினால், ஆற்றலைக் கொடுப்பதில்லை. மற்றும், வெப்ப நிலை மிக அதிகமாக இருந்தால்தான் மூலக்கூறு அலைவதிர்வுக்கு வேண்டிய ஆற்றலை உட்கொள்ளும். ஆகையால், சாதாரண வெப்பநிலையில், பருமன் ஒரு நிலையாயுள்ள வாயுவின் ஈரணு மூலக்கூறின் கனல் ஏற்புத்திறன் $C_v = R + (2 \times \frac{1}{2}R) = \frac{5}{2}$ R ஆகும். அழுத்தம் ஒரு நிலையாயுள்ளபொழுது கனல் ஏற்புத்திறன் $C_p = \frac{5}{2} R + R = \frac{7}{2} R$. ஆகவே,



படம்-12

ஈரணு மூலக்கூறுக்கு $v = \dfrac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R} = 1{\cdot}4$ ஆகும். இதே விதமாக மூன்று அணுக்கள் கொண்ட மூலக்கூறுக்கு

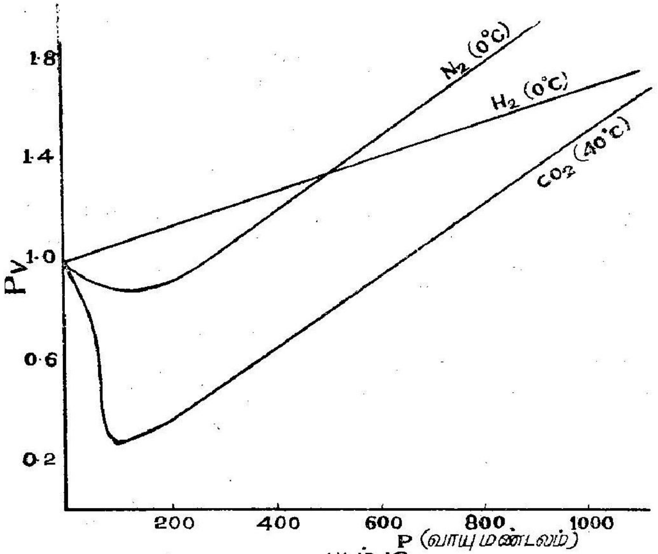
$v = \dfrac{\frac{9}{2}R}{\frac{7}{2}R} = 1{\cdot}3$ ஆகும். கீழேயுள்ள அட்டவணையில் $v$-ன் மதிப்புப் பல வாயுக்களுக்குக் கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

| வாயு | $v$ | வாயு | $v$ | வாயு | $v$ |
|---|---|---|---|---|---|
| ஆர்கான் | 1·66 | கார்பன்மானாக்ஸைடு | 1·4 | கார்பன்டை ஆக்சைடு | 1·3 |
| ஹீலியம் | 1·66 | ஆக்சிஜன் | 1·4 | நைட்ரஸ் ஆக்ஸைடு | 1·3 |

ஒரு வாயுவின் υ மதிப்பைக் கொண்டு அந்த வாயுவின் மூலக்கூறுகளில் எத்தனை அணுக்கள் இருக்கின்றன என்று கணக்கிடலாம்.

## மெய்யான வாயுக்கள் (Real Gases)

**குறிக்கோள் நிலையிலியங்கும் முறையிலிருந்து விலகல்:** மெய்யான வாயுக்கள், வாயு விதிகளின்படி முழுமையும் ஒழுகுவதில்லை. பாயில் விதியும் சார்ல்ஸ் விதியும் குறைந்த வெப்ப நிலையிலும் சுமாரான அழுத்த நிலையிலும் ஏறத்தாழத் தான் மெய்யான வாயுக்களுக்குப் பொருந்துகின்றன. ஆனால், அழுத்தத்தைக் கூட்டினாலும் வெப்பத்தைக் குறைத்தாலும்




படம்-13

மிகுதியான அளவில் குறிக்கோள் நிலையிலிருந்து வாயுக்கள் விலகுகின்றன. ஹைட்ரஜன், நைட்ரஜன் போன்ற வாயுக்களுக்கு 0°C வெப்ப நிலையிலும், கார்பன் டைஆக்சைடுக்கு 40°C வெப்ப நிலையிலும் கிடைத்த குறிப்புகளை வரைபடம் (படம் 13) காட்டுகிறது. மெய்யான வாயுக்கள், குறிக்கோள் நிலையிலிருந்து குறிப்பாக அதிகமான அழுத்த நிலையில் எவ்வளவு தூரம் விலகி நிற்கின்றன என்பதைப் படத்திலிருந்து

தெளிவாக அறியலாம். ஹைட்ரஜன் வாயுவுக்கு, $P_v$-ன் மதிப்பு, அழுத்தம் அதிகரிக்கும்பொழுது தொடர்ந்து அதிகரிக்கிறது; பிற வாயுக்களுக்கு முதலில் $P_v$-ன் மதிப்புக் குறைந்து பிறகு அதிகரித்துவிடுகிறது. வாயு, குறிக்கோள் நிலையிலிருந்தால் $P_v$-யின் மதிப்பைப் புள்ளிக்கோடு காட்டுகிறது. ஹீலியமும் நியானும் சாதாரண நிலையில் ஹைட்ரஜனைப் போலவே இயங்குகின்றன. ஆனால், வெப்பநிலையைக் குறைத்தால், நைட்ரஜன், கார்பன் டைஆக்சைடு இவைகளின் வரை படக் கோடுகளைப் போலவே இந்த இரண்டு வாயுக்களின் வரைகோடுகளும் மாறுகின்றன. வெப்ப நிலையை உயர்த்தினால் கார்பன் டைஆக்சைடு, நைட்ரஜன், மற்றும் இவை போன்ற பிற வாயுக்களின் வரைகோடுகளும் ஹைட்ரஜன், நியான், ஹீலியம் முதலிய வாயுக்களின் வரைகோடுகள் போலவே மாறிவிடுகின்றன. ஆகையால், ஒரு வாயுவின் குறிக் கோள் நிலைக்கும் மெய்யான நிலைக்கும் உள்ள மாறுபாடு வாயுவின் தன்மையைப் பொறுத்ததில்லை; ஆனால், வாயுவின் வெப்ப நிலையைப் பொறுத்திருக்கிறது என்பது தெரிகிறது. பாயில் விதியைவிட்டு விலகுதல் போல, மெய்யான வாயுக் கள், சார்ல்ஸ் விதி, அவாகாட்ரோ விதி முதலிய விதிகளையும் விட்டு விலகுகின்றன.

### குறிக்கோள் நிலையிலிருந்து மெய்யான வாயுக்கள் விலகுவதற்குரிய காரணங்கள்

இயக்க ஆற்றல் கொள்கைகளிலிருந்து இரண்டு முக்கிய மான ஊகங்களின் மேல் வாயுக்களின் விதிகளை வகுத்திருக் கிறோம். இவ்விரண்டு ஊகங்களாவன: ஒன்று, மூலக்கூறு கள் ஒன்றை ஒன்று தன் பக்கம் ஈர்ப்பதில்லை. இரண்டு, மொத்தமாக வாயுவின் பருமனுக்கு ஒப்பிடும்பொழுது மூலக் கூறுகளின் பருமனளவு மிகவும் அற்பமானது. மெய்யான வாயுக்கள் குறிக்கோள் நிலையிலிருந்து விலகுவதன் காரணம் மேலே சொன்ன இரண்டு ஊகங்களும் மெய்யான வாயு நிலைக்குப் பொருந்தாததேயாகும். ஒரு வாயுவின் அழுத்தத்தை அதிகரித்துப் பருமனைக் குறைப்பதுடன் வெப்ப நிலையையும் குறைத்தால், உடனே அது திரவ நிலைக்கு மாறிவிடுகிறது. வாயுவின் மூலக்கூறுகளிடையே ஒன்றுக்கொன்றை ஈர்க்கும் சக்தி இல்லையென்றால் அவ் வாயுவை எந்தச் சூழ்நிலையிலும் திரவநிலைக்கு மாற்ற முடியுமா என்பது சந்தேகம்தான். உண்மையில் எந்த வாயுவையும் வெப்ப நிலையைக் குறைப்பதன் மூலமும் அழுத்தத்தை அதிகரிப்பதன் மூலமும் திரவமாக்கி

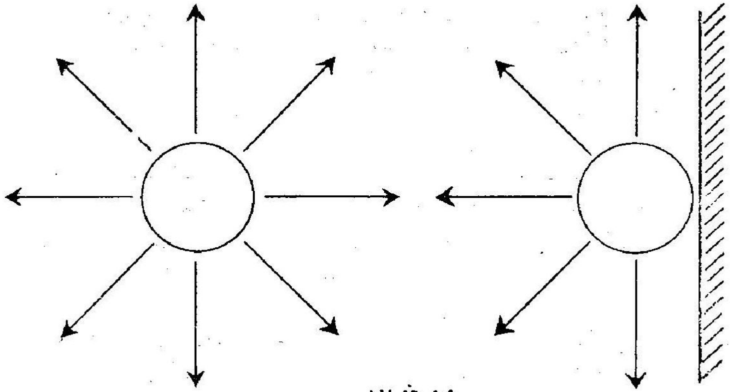
விடலாம். ஜூல், தாம்சன் என்ற இருவிஞ்ஞானிகளும், வாயுவின் மூலக்கூறுகளிடையே ஈர்ப்பு ஆற்றல் இருக்கின்றது என்பதை நேர்முறையில் காட்டினார்கள். ஒரு குழாயில், நுண்துளைகளை யுடைய அடைப்பின் வழியாகத் திட்ட நிலை அழுத்தத்திலுள்ள வாயுவைச் செலுத்தினால், வெளிவரும் வாயுவின் வெப்ப நிலை உள்ளே செலுத்தும் வாயுவின் வெப்பநிலையைவிடச் சற்று குறைந்திருக்கும். மூலக்கூறுகளின் வேகம் குறைவதால், அதாவது, இயக்க ஆற்றல் குறைவதால் ஏற்படும் வெப்ப மாறுபாட்டிற்கு 'ஜூல்-தாம்சன் விளைவு' (Joule-Thomson Effect) என்று பெயர்.

நுண்துளை வழியாகச் செல்லும்போது வாயுவின் பருமன் விரியும். அப்பொழுது மூலக்கூறுகள் ஒன்றையொன்று ஈர்க்கும் ஆற்றலை எதிர்ப்பதற்கு வேண்டிய ஆற்றலை வாயுவுக்கு ஊட்ட வேண்டியிருக்கிறது. மூலக்கூறுகள் ஒன்றையொன்று ஈர்க்கும் ஆற்றலைத் தவிர ஒன்றையொன்று நெருங்காதபடி விலக்கும் ஆற்றலையும் பெற்று இயங்கும். ஆனால், மூலக் கூறுகளின் இடைவெளி அதிகமாகிக்கொண்டே வரும்பொழுது ஒன்றையொன்று நெருங்காதபடி விலக்கும் ஆற்றல் ஈர்க்கும் ஆற்றலைவிட வெகுவாகக் குறைந்துகொண்டே வருகிறது. இதன் முடிவாக இரண்டு மூலக்கூறுகள் கணிசமான தூரத்திலிருந்தால் ஈர்க்கும் ஆற்றல் மேலோங்கியும், வெகு நெருக்கமாக இருந்தால் விலக்கும் ஆற்றல் மேலோங்கியும் காணப்படுகிறது.

## வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாடு
## (The Vandar Waals Equation)

குறிக்கோள் நிலை வாயுக்களின் விதிகளை மெய்யான வாயுக்களுக்கு எடுத்தாளும்பொழுது, மூலக்கூறுகளிடையே யுள்ள ஈர்ப்பு ஆற்றல், விலக்கும் ஆற்றல் இரண்டிலும் ஏற்படும் விளைவுகளை நோக்கவேண்டியிருக்கிறது. இப்படிச் செய்த பல முயற்சிகளில் மிக எளிதானதும் முக்கியமானதுமான ஒரு முயற்சியை வாண்டர் வால்ஸ் என்னும் விஞ்ஞானி மேற் கொண்டார். வாயுவின் உட்புறத்திலுள்ள ஒரு மூலக்கூறை எடுத்துக்கொள்வோம். இதைச் சுற்றிலும் பல மூலக்கூறுகள் சமமாகச் சூழ்ந்துகொண்டிருப்பதால், இவைகளின் முடிவான ஈர்ப்பு (resultant force) நடுவிலிருக்கும் மூலக்கூறைப் பாதிப்ப தில்லை. இந்த மூலக்கூறு (படம் 14) கலத்தின் சுவரை நெருங்கும்பொழுது, சூழ்ந்திருக்கும் மூலக்கூறுகளின் சமநிலை

மாறிவிடுகிறது. இதனால் இத் தனி மூலக்கூறின் ஒரு பக்கத்தில் மட்டும் மற்ற மூலக்கூறுகளின் தொகை அதிகரிப்பதனால் அவைகளின் ஈர்ப்பு ஆற்றல் சுவரின் பக்கம் போகும் மூலக்



படம்-14

கூறைத் தங்களிடம் இழுத்துவிடுகின்றன. ஆகையால், ஒரு மூலக்கூறு கலத்தின் சுவரில் மோதித் தன் பங்கிற்குக் கூட்டும் மொத்த வாயுவின் அழுத்தத்தைக் குறைக்கும் வகையில் மற்ற மூலக்கூறுகள் அதை உட்பக்கமாக இழுத்துவிடுகின்றன. ஆகையால், குறிக்கோள் நிலை அழுத்தத்தைவிட அளந்து காணும் அழுத்தம் குறைவாகிறது. இதன் காரணமாக அளந்து காணும் அழுத்தத்தோடு ஒரு தொகையைக் கூட்டினால்தான் குறிக் கோள் நிலை அழுத்தம் கிடைக்குமென்பது தெளிவாகிறது.

கலத்தின் சுவரை மோதும் தருணத்தில் ஒரு மூலக்கூறின் மேல் இயங்கும் மற்ற மூலக்கூறுகளின் ஈர்ப்பு விசையினளவு, வாயுவில் ஒரு க.செ.மீ. பருமனிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையான 'n' - உடன் நேர்விகித சமமாக இருக்கும். அடுத்து, கலத்தின் சுவர்களை மோதும் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையும் இதே அளவு 'n' - உடன் நேர்சம விகிதமாக இருக்கும். ஆகையால், மொத்தமாக எல்லா மூலக்கூறுகளுடைய ஈர்ப்பு ஆற்றல், '$n_2$' - உடன் நேர்விகித சமமாக இருக்கும். ஒரு மோல் வாயுவின் பருமனளவு 'V' என்று கொண்டால் 'V' - யும் '$n_2$' - உம் எதிர்விகித சமமாக இருக்கின்றன. ஆகையால், ஈர்ப்பு ஆற்றலும் $\frac{1}{V^2}$ - உம் நேர்விகித சமமாக இருக்கின்றன. பிறகு திருத்தத் தொடரை $\frac{a}{V^2}$ என்று கொள்ளலாம். இதில் 'a' என்பது

ஒரு மாறிலி. திருத்தப்பட்ட (குறிக்கோள் நிலை) அழுத்தம் = $P + \frac{a}{v}$ · இதில் P என்பது அளந்தெடுத்த அழுத்தமாகும்.

ஈர்ப்பு ஆற்றலும் விலக்கு ஆற்றலும் மூலக் கூறுக ளிடையே சேர்ந்து இயங்குவதாலேற்படும் விளைவாக மூலக் கூறு ஓர் உருவத்தை அடைகிறது. ஆகையால், மூலக்கூறுகள் இங்குமங்கும் நகர்வதற்குக் கிடைக்குமிடம், வாயுவின் மொத்தப் பருமனான 'V' ஐவிடக் குறைவாயிருக்கும். ஆகையால், வாயுவின் குறிக்கோள் நிலைப் பருமனை அடைவதற்கு, அளந்து கண்ட பருமனிலிருந்து ஒரு திருத்தம் செய்ய வேண்டிய அளவைக் கழிக்க வேண்டும். இந்தத் திருத்தத்தின் அளவு எல்லா மூலக்கூறுகளின் உண்மையான பருமனைப் போல் நான்கு பங்கு இருப்பதாகக் கண்டிருக்கிறார்கள். இதை 'b' என்ற குறியீட்டால் காட்டி இதற்கு 'இனமொத்த பருமன்' (Covolume) என்று பெயரிடலாம்.

திருத்தப்பட்ட (குறிக்கோள் நிலை) பருமன் = V — b. குறிக்கோள் நிலை வாயுவின் அழுத்தத்தையும் பருமனையும் பெருக்கினால் கிடைக்கும் தொகை $RT$ என்பது நமக்குத் தெரியும்.

ஆகையால், $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$ என்னும் சமன்பாடு ஒரு மோல் மெய்யான வாயுவுக்குப் பொருந்தும். இந்தச் சமன்பாட் டைத்தான் 'வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாடு' என்று குறிப்பிடு கிறோம்.

வாயுவின் மூலக்கூறுகளின் ஈர்ப்பு ஆற்றலின் அளவைக் காட்டும் 'a' என்னும் மாறிலி, மற்றும் மூலக்கூறுகளின் பருமனளவைக் காட்டும் 'b' என்னும் மாறிலியாகிய இரண்டி னுடைய மதிப்புகளைப் பல முறைகளில் கணக்கிடலாம். இம் மாறிலிகளின் மதிப்புகள் வாயுவின் எல்லா நிலைகளிலும் ஒரே யளவாயிருப்பதில்லை. ஆகையால், மெய்யான வாயுக்களுக்குள்ள சிக்கல்களுக்குச் சரியான விடைகாண வாண்டர் வால்ஸ் சமன் பாடு முற்றிலும் பயன்படாது. இருப்பினும், இந்த இருமாறிலி களின் மதிப்பைக்கொண்டு, ஒரு வாயு, குறிக்கோள் நிலையை விட்டு எவ்வளவு தூரம் விலகி நிற்கிறது என்று கணக்கிடலாம். இவைகளின் மதிப்புப் பயன்படுத்தும் அலகுகளைப் பொறுத் திருக்கிறது. எளிதாகத் திரவமாக்கப்படும் வாயுக்களில் 'a' என்னும் மாறிலியின் மதிப்பு அதிகமாகக் காணப்படுகிறது. இந்த முடிவை நாம் எதிர்பார்க்கலாம். ஏனெனில், இவ் வாயுக்

களின் மூலக்கூறுகள் ஒன்றோடொன்று அதிகமான ஈர்ப்பு ஆற்றலைக் கொண்டிருக்க வேண்டும். ஆகையால், $CO_2$, HCl, $NH_3$, $Cl_2$, $SO_2$ முதலிய வாயுக்களுக்கு 'a'-ன் மதிப்பு அதிகமாகவும், $H_2$, He, $N_2$, $O_2$ போன்ற வாயுக்களுக்குக் குறைவாகவும் இருக்கின்றன.

'b' என்னும் மாறிலி, ஒரு மோல் வாயுவின் பருமனைக் க.செ.மீ. அலகில் காட்டுகிறது. அனேகமாக எல்லா வாயுக்களுக்கும் இதன் மதிப்பு ஒரு மோலுக்கு 30 க.செ.மீ. அளவு இருக்கின்றது.

## வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாட்டினால் பெறும் முடிவுகள்

வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாட்டை விரித்தால்,

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)\left(V - b\right) = RT;$$

$$PV + \frac{a}{V} - Pb - \frac{ab}{V^2} = RT \text{ அல்லது}$$

$$PV = RT + Pb - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2}.$$

குறைந்த அழுத்த நிலையில் வாயுவின் பருமனளவு பெரிதாக இருப்பதால், Pb, மற்றும் $\frac{'ab'}{V^2}$ ஆகிய இரண்டு தொடர்களினுடைய மதிப்பு, $\frac{'a'}{V}$ என்னும் தொடரினுடைய மதிப்புடன் ஒப்பிட்டுப் பார்க்கும்பொழுது மிகக் குறைவாக உள்ளது. ஆகையால், சமன்பாட்டைப் பின்வரும் வகையில் எழுதலாம்.

$PV = RT - \frac{a}{V}$. இச் சூழ்நிலையில் PV-ன் மதிப்பு RT-ன் மதிப்பைவிட $\frac{a}{V}$ அளவு குறைந்திருக்கிறது. $\frac{'a'}{V}$-ன் அளவு வாயுவின் பருமன் குறையும்பொழுது பெருகும், அதாவது, அழுத்தம் உயரும்போது இதன் மதிப்புப் பெருகும்.

வாயுவின் அழுத்தத்தையும் பருமனழுத்தப் பெருக்குத் தொகையையும் காட்டும் வரைபடம், நைட்ரஜன், கார்பன் டைஆக்ஸைடு போன்ற வாயுக்களின் வரைகோடுகள் தொய்ந் திருக்கும் நிலைக்கும், மூலக்கூறுகளின் ஈர்ப்பு ஆற்றலைக் காட்டும் $\frac{\text{'a'}}{V^2}$ என்னும் தொகைக்கும் தொடர்பு இருப்பதைக் காட்டுகிறது. (மூலக்கூறுகளின் ஈர்ப்பு ஆற்றல், விலக்கும் ஆற்றலைவிட அதிகமாயிருக்கும் நிலையான) குறைந்த அழுத்த நிலையில், வாயுவின் மூலக்கூறுகள் பரந்து கிடக்கும் நிலையில், மூலக்கூறுகளின் ஈர்ப்பு ஆற்றல், விலக்கும் ஆற்றலைவிட அதிக மாக இருக்குமென்று நாம் முன்னால் கண்ட முடிவு, இம்முடி வுக்கு ஒத்திருக்கிறது.

உயர்ந்த அழுத்த நிலையில் $\frac{\text{'a'}}{V}$ - யும் $\frac{\text{'ab'}}{V^2}$ - உம் வெவ்வேறு எதிர்மறைக் குறியீட்டினால் காட்டப்பட்டிருப்பதால் ஒன்றுக் கொன்று அநேகமாக சரியாகிவிடும் என்று கொண்டால், சமன் பாட்டைக் கீழ்க்காணும் முறையில் எழுதலாம் :

$$PV = RT + Pb.$$

இப்பொழுது PV-யின் மதிப்பு RT-யின் மதிப்பைவிட அதிக மாயிருப்பதும், அழுத்தம் அதிகரிக்க அதிகரிக்க PV - யின் மதிப்பு உயருமென்பதும் தெரிகிறது. வரை படத்திலுள்ள (படம் 13) மூன்று வரைகோடுகள், அழுத்தம் மேலே உயர்ந்துகொண்டேபோவதை இந்த முடிவு விளக்குகிறது. ஆகையால், 'b' என்னும் மாறிலியின் செல்வாக்கு, அதாவது, மூலக்கூறுகளின் பருமன், வாயுவின் தன்மைகளை உயர் அழுத்த நிலையில் நிர்ணயிக்கிறது என்னும் உண்மை புலப்படுகிறது.

அநேகமாக எல்லா வாயுக்களிலும் குறைந்த அழுத்த நிலையில் $\frac{\text{'a'}}{V^2}$ -ன் மதிப்பு அவைகளின் தன்மைகளைக் கட்டுப் படுத்துவதாகவும், உயர்ந்த அழுத்த நிலையில் b - யின் மதிப்பு அவைகளின் தன்மைகளைக் கட்டுப்படுத்துவதாகவும் காணப்படுகின்றன. ஆனால், ஹைட்ரஜன், நியான், ஹீலியம் போன்ற வாயுக்களில் குறைந்த அழுத்த நிலையிலும், 'a' என்னும் மூலக்கூறுகளின் ஈர்ப்பு ஆற்றலின் மதிப்புக் குறைவாயிருப் பதால் 'b' என்னும் மூலக்கூறுகளின் பருமனின் மதிப்பு மிகுந்து விடுகிறது. இக் காரணத்தால்தான் ஹைட்ரஜன் வாயுவின் வரைகோடு சாதாரண வெப்ப நிலையில் தொய்ந்திருப்பதில்லை. ஆயினும், மிகக் குறைந்த அழுத்த நிலையில், அதாவது,

வாயுவின் பருமனளவு ‘V’ பெருகி யிருக்கும் நிலையில், $\frac{a}{V^2}$, மற்றும் ‘b’ ஆகிய இரண்டு தொகைகளின் மதிப்புகள், மற்றும் V ஆகியவைகளுடன் ஒப்பிட்டுப் பார்க்கும்பொழுது மிகவும் சிறுத்துவிடுகின்றன. இந்த நிலையில் வாண்டர் வால்ஸ் சமனபாடு, குறக்கோள் நிலை வாயுவின் சமன்பாடான PV= RT என்னும் சமன்பாடாக மாறிவிடுகிறது. இந்தச் சூழ்நிலைகளில் எல்லா வாயுக்களும் குறிக்கோள் நிலை வாயுவின் விதிகளுக்குட்பட்டுச் செயல்படும் என்று முடிவுகட்டலாம். மிகக் குறைந்த அழுத்த நிலையில் ஓர் அலகு பருமனிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையும் மிகக் குறைவாயிருக்குமாகையால், அவைகள் ஒன்றுக்கொன்று ஈர்க்கும் ஆற்றலும குறைந்துவிடுகிறது. மற்றும் அந்த அழுத்த நிலையில் வாயுவின் பருமன் மிகவும் அதிகரித்திருப்பதால், மூலக்கூறுகளின் மொத்தப் பருமன் வாயுவின பருமனை ஒப்பிடும்பொழுது வெகு அற்பமானதாயிருக்குமென்று தெரிகிறது. ஆகையால், மிகக் குறைந்த அழுத்த நிலையில் மெய்யான வாயுக்களின் மூலக்கூறுகள் வெறும் புள்ளிகளாகவும், ஒன்றுக்கொன்று ஈர்த்துக்கொள்ளாமலும இருப்பதால், குறிக்கோள் நிலை வாயுக்கள்போலச் செயல்படுகின்றன.

## வாயுவின் மூலக்கூறெடை எண்ணைக் காணுவதற்குக் கீழ் அடர்த்தி வரம்பு முறை (Limiting Density Method)

‘v’ பருமனில் ‘n’ மோல்களுள்ள ஒரு குறிக்கோள் நிலை வாயுவின் சமன்பாடு வருமாறு:

$$PV = n\,RT.$$

வாயுவின் மூலக்கூறெடை எண் M ஆனால், w கிராம் எடையுள்ள வாயுவின் மோல் எண்ணிக்கை $n = \frac{w}{M}$.

ஆகையால், $Pv = \frac{w}{M} RT$ அல்லது $M = \frac{wRT}{Pv} = \frac{w}{v} \cdot \frac{RT}{P}$.

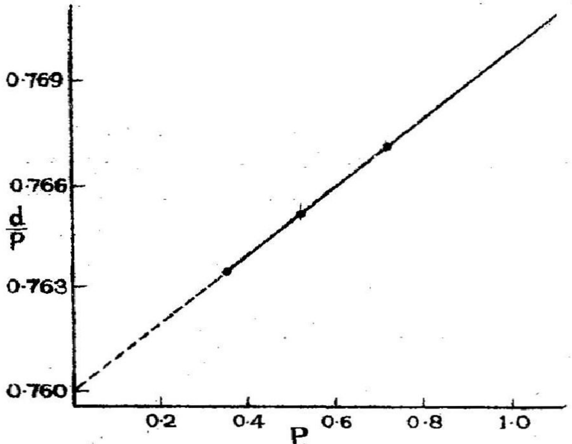
இந்தச் சமன்பாட்டில் $\frac{w}{v}$ என்பது வாயுவின் அடர்த்தியாகும். ஆகையால், T° வெப்ப நிலையிலும் P அழுத்த நிலையிலும் சமன்பாட்டைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்: $M = \frac{d}{P} RT$.

வெப்பத்தை நிலையாக வைத்துப் பல அழுத்தங்களில் வாயுவின் அடர்த்தியைக் கணக்கிட்டால், $\frac{d}{P}$-ன் மதிப்பு, M, R, T ஆகியவை மாருததனுல் $\frac{d}{P}$ -யும் மாருதிருக்க வேண்டும். ஆனல், செயல்முறைகளில் காணும்போது இதன் மதிப்பு, அழுத்தத்தின் மதிப்பைப் பொறுத்து மாறிக்கொண்டே வருகிறது. ஆயினும், பல அழுத்தங்களில் $\left(\frac{d}{P}\right)$-ன் மதிப்பை அளந்து, அதை அழுத்த நிலை பூஜ்யமாக இருக்கும் நிலைக்கு நீட்டி விட்டு, அந்த நிலையில் அதன் மதிப்பை $\left(\frac{d}{P}\right)_0$ என்று குறிப்பிடலாம். வாயு குறிக்கோள் நிலை வாயுவானல் அதன் $\left(\frac{d}{P}\right)$-ன் மதிப்பு $\left(\frac{d}{P}\right)_0$-ன் மதிப்புக்குச் சமமாகும் என்று கொள்ளலாம். ஆகையால், ஒரு மெய்யான வாயுவுக்கு இந்தச் சமன்பாட்டைக் கீழ்க்காணும் முறையில் எழுதலாம்:

$$M = \left(\frac{d}{P}\right)_0 RT,$$

வாயுக்களின் மூலக்கூறெடை எண்களை அவைகளின் அடர்த்திகளை அளந்து காண இந்தச் சமன்பாடு பயன்படுகிறது. $\left(\frac{d}{P}\right)$ - ன் மதிப்பைப் பூஜ்ய அழுத்த நிலைக்கு நீட்டிவிட்டுக் கணக்கெடுப்பது, வாயுக்கள் குறிக்கோள் நிலையைவிட்டு விலகி நிற்பதற்குத் திருத்தம் கொடுப்பதாகும். வரைபடம் (படம் 15), $\left(\frac{d}{P}\right)$-ன் மதிப்பு, P-ன் மதிப்பைச் சார்ந்து மாறுவதைக் காட்டுகிறது. பல வாயுக்களின் $\frac{d}{P}$ மதிப்புக் குறைந்த அழுத்த நிலையில் வரைபடத்தில் நேர்கோடாக இருப்பதைக் கண்டிருக்கிறீர்கள். ஆகையால், குறைந்த அழுத்த நிலையில் செய்முறைகளைக் கையாளாமல் வரைபடக் கோட்டைப் பின்னல் நீட்டிவிட்டு, $\left(\frac{d}{P}\right)$-ன் மதிப்பு, P - ன் மதிப்புப் பூஜ்யமாயிருக்கும்போது எவ்வளவிருக்குமென்று காணலாம்.

படத்தில் அமோனியா வாயுவின் 0°C வெப்ப நிலையில் $\left(\frac{d}{p}\right)_0$ -ன் மதிப்பு 0·76 கிராம் / லிட்டர் / வா.அ. என்று தெரிகிறது. ஆகையால், அமோனிய வாயுவின் மூலக்கூறெடை எண்




படம் 15

$M = 0{\cdot}76 \times 0{\cdot}82 \times 273{\cdot}15 = 17{\cdot}034$. அபூர்வ வாயுக்களுக்கும் (inert gases)· கார்பன், நைட்ரஜன், ஃபுளோரின் முதலிய தனிமங்களுக்கும் அணு எடை எண் காண்பதற்கு இம் முறையைப் பயன்படுத்தலாம்.

## திரவமாக்கலும் நிலைமாற்றலும்

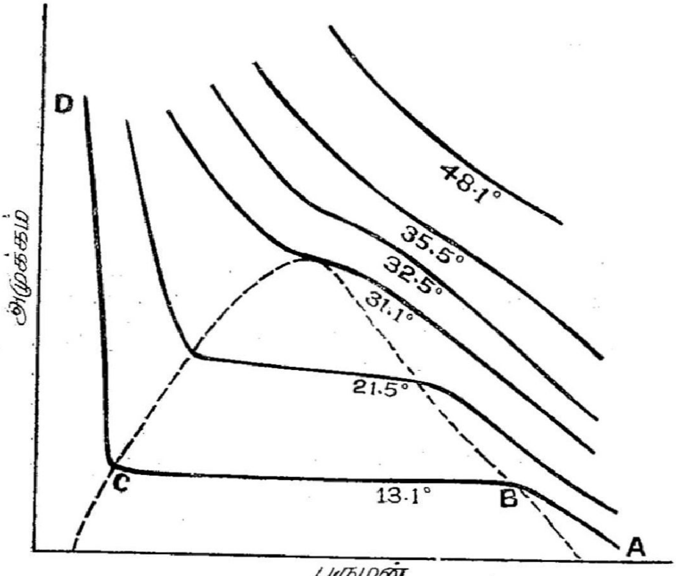
### (பொருளின்) நிலைமாறு நிலை (The Critical State)

பத்தொன்பதாம் நூற்றாண்டின் தொடக்கத்தில், $CO_2$, $SO_2$, $H_2S$, $NH_3$ போன்ற வாயுக்களை ஒரே சமயத்தில் வெப்பத்தைக் குறைத்தும் அழுத்தத்தை அதிகரித்தும் திரவமாக மாற்றினார்கள். சுமார் 3000 வாயுமண்டல அழுத்தத்தைப் பயன்படுத்தியும், $O_2$, $H_2$, $N_2$, CO போன்ற வாயுக்களைத் திரவமாக்க முடியவில்லை. ஆகையால், இவ்வாயுக்களை நிரந்தர வாயுக்கள் (permanent gases) எனப் பெயரிட்டனர்.

ஆண்ட்ரூஸ் என்னும் விஞ்ஞானி, கார்பன் டைஆக்ஸைடு வாயுவின் வெப்பம், அழுத்தம், பருமன் ஆகிய மூன்றிற்கு

மிடையே ஒன்றுக்கொன்றுள்ள தொடர்பை ஆராய்ந்து, வாயுக்களைத் திரவங்களாக்குவதற்கு உள்ள சூழ்நிலைகளைக் கண்டறிந்தார். ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு கார்பன் டைஆக்ஸைடு வாயுவைக் குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில் கண்ணாடிக் குழாயிலடைத்து அழுத்தத்தை மாற்றுவதால் அதன் பருமன் மாறுவதைக் கணக்கெடுத்தார். அவர் வெளியிட்ட முடிவுகளை வரைபடம் (படம் 16) காட்டுகிறது.

13·1° வெப்பநிலையில் குறைந்த அழுத்த நிலையிலும், A என்று குறிக்குமிடத்தில் கண்டபடி கார்பன் டைஆக்ஸைடு முற்றிலும் வாயுவாக இருக்கிறது. பாயிலின் விதியின்படி அழுத்தம் அதிகரிக்கும்பொழுது பருமன் குறையும் என்பதை வரைகோட்டின்



படம்-16

AB என்ற பகுதி காட்டுகிறது. B என்னுமிடத்தில் திரவமாக்கல் தொடங்கி, அதிக அடர்த்தியுள்ள திரவமாக வாயு மாறுவதனால், பருமன் வேகமாகக் குறைந்துவருகிறது. C என்னுமிடத்தில் திரவமாக்கல் முற்றுப்பெற்றுவிடுகிறது. திரவ நிலையிலுள்ள கார்பன் டைஆக்ஸைடின்மேல் அழுத்தத்தை அதிகரிக்கும்பொழுது பருமனில் மிகக் குறைந்த மாற்றம்தான் காணப்படும் என்பதை CD என்னும் வரைகோடு காட்டுகிறது. CD

என்னும் கோடு திரவநிலையை மட்டும் காட்டுகிறது. BC என்னும் கோடு திரவமும் வாயுவும் சேர்ந்திருக்கும் நடுநிலையைக் (equilibrium) காட்டுகிறது. 'B'-யிலிருந்து 'C'-க்கு மாறும்பொழுது அளவில் திரவம் அதிகமாகிக்கொண்டும் வாயு குறைந்துகொண்டும்வருகிறது. BC என்ற கோடும் பருமனைக் குறிக்கும் அச்சும் இணையாக இருப்பதால், திரவமும் வாயுவும் ஒன்றுக்கொன்று எந்த விகிதத்திலிருப்பினும் ஒன்றாக இருக்கும் நிலையில் அழுத்தம் மாறாமல் இருப்பது தெரிகிறது. BC என்ற கோடு குறிக்கும் அழுத்தத்திற்குத் திரவத்தின் 'ஆவியழுத்தம்' (vapour pressure) என்று பெயர்.

21·5°C வெப்ப நிலையில் வரை கோடு கீழ் வெப்ப நிலையிலுள்ள கோட்டைப் போலவே இருக்கிறது; ஆனால், படுக்கை நிலையிலுள்ள பாகத்தின் நீளம் குறைந்திருக்கிறது. உண்மையில் இந்தப் படுக்கை நிலையிலுள்ள பாகத்தின் நீளம், வரைபடத்தில் புள்ளிக்கோடு காட்டுவதுபோல், குறைந்துகொண்டேவந்து இறுதியில் 31·1°C வெப்ப நிலையில் ஒரு வெறும் புள்ளியாக மாறிவிடுகிறது. வெப்ப நிலை 31·1°C-க்கு மேல் போனால் எவ்வளவுதான் அழுத்தத்தை அதிகரித்தாலும் கார்பன் டைஆக்ஸைடு வாயு நிலையிலிருந்து திரவ நிலைக்கு மாறுவதில்லை என்றும், 31·1°C-க்குக் குறைவான வெப்ப நிலையில் 75 வாயுமண்டல அழுத்தத்திலேயே வாயு திரவமாக மாறுவதையும் ஆண்ட்ரூஸ் என்னும் விஞ்ஞானி கண்டார். ஆகையால், கார்பன் டைஆக்ஸைடு வாயுவிற்கு ஒரு மேல்மட்ட வெப்ப நிலையுள்ளது என்றும், அந்நிலைக்கு மேல் வெப்பம் இருக்கும்பொழுது வாயு எவ்வளவுதான் அழுத்தத்தை அதிகரித்தாலும் திரவமாக மாறாது என்றும் வெளியிட்டார். பிறகு, இந்தக் குணம் கார்பன் டைஆக்ஸைடு வாயுவுக்கு மாத்திரமன்றி எல்லா வாயுக்களுக்கும் பொதுவானதென்றும், ஆனால், மேல்மட்ட வெப்ப நிலை ஒவ்வொரு வாயுவுக்கும் மாறுபடுமென்றும் கண்டார்கள். நிரந்தர வாயுக்கள் என்று அழைக்கப்பட்ட வாயுக்களைத் திரவமாக்கும் முயற்சிகள் தோல்வி அடைவதற்குக் காரணம் இப்பொழுது தெரிகிறது. அவ்வாயுக்களை வேண்டிய அளவுக்குக் குளிரவைக்காததுதான் திரவநிலைக்கு மாற்ற முடியாமைக்குக் காரணமாகும்.

ஒரு வாயுவின் நிலைமாறு வெப்ப நிலை (Critical temperature) என்பது அவ்வாயு திரவமாகக்கூடிய மேல்மட்ட வெப்ப நிலையாகும். இந்த வெப்ப நிலைக்குமேல் திரவம் நிலைத்திராது. இந்த வெப்ப நிலையில் வாயுவைத் திரவமாக்கக்கூடிய அழுத்தம்

'நிலைமாறு அழுத்தம்' (Critical pressure) என்று சொல்லப் படுகிறது. நிலைமாறு வெப்பநிலையிலுள்ள பொருளின் அழுத்தம், பருமன் இவைகளின் மாற்றத்தைக் காட்டும் வரைபடக் கோட்டிற்கு 'நிலைமாறு சமவெப்பக் கோடு' (Critical isotherm) என்று பெயர். கார்பன் டைஆக்ஸைடு அதன் நிலைமாறு வெப்பநிலை, அழுத்தம், பருமன் முதலிய நிலைகளிலுள்ளதை P என்னும் புள்ளி காட்டுகிறது. இந்த நிலையில் அப்பொருளின் அடர்த்திக்கு 'நிலைமாறு அடர்த்தி' (Critical density) என்றும், அதன் தலைகீழ் விகிதத்திற்கு 'நிலைமாறு பருமன்' (Critical volume) என்றும் பெயர்.

நிலைமாறு வெப்ப நிலையான 31·1°C சற்று அதிகமான 32·5°C, 35·5°C ஆகிய வெப்ப நிலைகளில் அழுத்தம், பருமன் ஆகியவைகளின் மாற்றத்தைக் காட்டும் வரைகோடுகள், நிலைமாறு வெப்பநிலை வரைகோட்டிற்கு முற்றிலும் மாறுபட்ட தோற்றமுடையவையாகவும், குறிக்கோள் நிலை வாயுவின் சமவெப்பநிலைக் கோடுகளான செவ்வக அதிபர வளையங் களாகவும் (rectangular hyperbolas) இல்லாமல் வேறு விதமாக இருப்பதும் தெரிகிறது. கார்பன் டைஆக்ஸைடு வாயுவின் 40°C வெப்ப நிலையில் PV-க்கும் P-க்கும் வரைந்த கோட்டில் அதிகத் தொய்வு இருப்பதை இது விளக்குகிறது. இன்னும் அதிக வெப்ப நிலையான 48·1°C-ல், குறிக்கோள் நிலையிலிருந்து வேறு படும் அளவு வெகுவாகக் குறைந்து, வாயுவின் சமவெப்ப நிலைக் கோடு, குறிக்கோள் நிலை வாயுவின் சமவெப்பநிலைக் கோடு போலவே மாறிவிடுகிறது.

## நிலைத்தொடர்ச்சி (Continuity of State)

13·1 °C சமவெப்பநிலைக் கோட்டில் கண்டபடி (படம் 16) வாயு - திரவ மாற்றம், திரவ-வாயு மாற்றம் ஆகிய இரு மாற்றங்களும் பொதுவாகத் திடீரென்று ஏற்படுகின்றன என்பதை AB (வாயு), CD (திரவம்) போன்ற வரைகோடுகள் காட்டுகின்றன. நிலைமாறு வெப்ப நிலையை நெருங்க நெருங்க, திரவம், வாயு இவைகளின் பருமன், அதாவது, அவைகளின் அடர்த்தி ஒன்றுக்கொன்று நெருங்கிக்கொண்டேவருகின்றன என்பதைப் படத்தில் காணலாம். நிலைமாறு வெப்ப நிலையில் இரண்டு அடர்த்திகளும் ஒன்றாகிவிடுவதால் வாயுவுக்கும் திரவத்திற்கும் வேறுபாடு கிடையாது. நிலைமாறு நிலையிலும் அதற்கு வெகு சமீபத்திலும் திரவமும் வாயுவும் வேறுபடும் வரம்பு மறைந்துவிடுகிறது என்பதை மேலே சொல்லிய

விளக்கத்தால் அறியலாம். நிலைமாறு நிலைக்குச் சற்று மேலும் கீழும் திரவத்திற்கும் வாயுவிற்கும் வேறுபாடு கிடையாது என்பதனால், ஒரு நிலை மற்றொன்றுக்கு மாறும்பொழுது திடீரென்று மாறிவிடாமல் இடைவிடாத தொடர்போடு மாறுகின்றன என்று கொள்ளலாம்.

## வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாடும் நிலைமாறு நிலையும்

வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாட்டை விரித்தால்,

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)\left(V - b\right) = RT$$

$$PV - Pb + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} - RT = 0. \text{ ஆகும்.}$$

சமன்பாட்டின் இரு பக்கங்களையும் $V^2$ஆல் பெருக்கினால்,

$$PV^3 - PbV^2 + aV - ab - RTV^2 = 0.$$

இருபக்கங்களையும் Pஆல் வகுத்தால்,

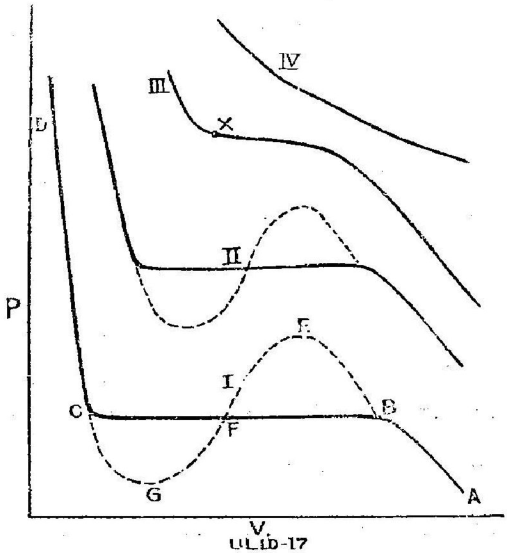
$$V^3 - PV^2 + \frac{aV}{P} - \frac{ab}{P} - \frac{RTV^2}{P} = 0.$$

இதை மாற்றி எழுதினால்,

$$V^3 - V^2\left(b + \frac{RT}{p}\right) + V\frac{a}{P} - \frac{RTV^2}{P} = 0 \text{ ஆகும்.}$$

இது 'V' - ன் முப்படிச் சமன்பாடு (Cubic equation in V). 'P'-க்கும் 'T'-க்கும் குறிப்பிட்ட மதிப்பைக் கொடுத்தால் 'V'-ன் மதிப்பு மூன்று தொடர்களாகக் கிடைக்கும். இவைகளை 'v'-ன் மதிப்புகள் எனக் கூறலாம். இம் மூன்று தீர்வுகளும் மெய்யானவையாகவோ அல்லது ஒன்று மெய்யானதாகவோ, மற்றவை கற்பனையானவையாகவோ இருக்கலாம். வெப்ப நிலையை மாறாமல் வைத்துப் பருமனின் மதிப்புகளையும் அந்நிலைகளிலுள்ள அழுத்தத்தின் மதிப்புகளையும் ஒரு வரைபடம் மூலம் காட்டினால் (படம் 17), மேற்சொன்ன சமன்பாடு கணித முறையில் I என்ற குறியுள்ள வரைகோட்டைக் கொடுக்கும். 'P'-யின் மதிப்பு ஓர் அளவுக்குள் இருக்கும்பொழுது 'V'-க்கு

மூன்று மெய்யான மதிப்புகள் இருக்கின்றன என்பதை B,F,C என்ற மூன்று புள்ளிகள் காட்டுகின்றன. 'T'-யின் மதிப்பை அதிகரிக்கும்பொழுது II என்ற வரைபடக் கோடு P-யின்




படம்-17

மதிப்புக் கூடிய நிலையில் கிடைக்கிறது. அதே சமயத்தில் குறிப்பிட்ட 'P'-யின் மதிப்பில், V-யின் மூன்று மெய்யான மதிப்புகளும் ஒன்றையொன்று நெருங்கிவருவதைக் காணலாம். 'T'-யின் மதிப்பு ஒரு குறிப்பிட்ட நிலையிலிருக்கும்பொழுது படத்தில் III என்று குறிக்கப்பட்டுள்ள கோட்டில் 'V'-யின் மூன்று மெய்யான மதிப்புகளும் 'X' என்ற புள்ளியில் ஒன்றுகிவிடுகின்றன. 'T'-யின் மதிப்பை இன்னும் உயர்த்தினுல், 'V'-க்கு மெய்யான மதிப்பு ஒன்று இருப்பதையும் மற்றவை கற்பனையாக இருப்பதையும் IV என்ற வரைகோடு காட்டுகிறது.

முற்றிலும் கணித முறையில், வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாட்டைக் கொண்டு வரையப்பட்ட இக் கோடுகளுக்கும், செய்முறையில் கார்பன் டைஆக்சைடின் நிலைகளைக் கண்டு வரையப்பட்ட (படம் 16) கோடுகளுக்கும் முழு ஒற்றுமை இருப்பதை அறியலாம். இவற்றிற்குள்ள ஒரே வேற்றுமை என்னவெனில், (படம் 16) வாயு திரவமாகும் நிலையைக் காட்டும் படுக்கை நிலையிலுள்ள வரைகோடுகளுக்கு மாருக எதிரெதிரே வளைவுள்ள கோடுகள் (sigmoid curves) (படம் 17-ல்) இருக்

கின்றன. செய்முறைகளால் BE, CG ஆகிய வரைகோடுகளின் பாகங்களை முறையே மிகத் தெவிட்டிய ஆவிநிலையிலும், (Supersaturated vapour) கொதிநிலைக்கு மேலாகத் திரவத்தைச் சூடுசெய்த (Superheated liquid) நிலையிலும் கண்டிருக்கிறார்கள் என்பது குறிப்பிடத்தக்கது. ஆனால், EFG என்னும் வரைகோடு உண்மைக்குப் புறம்பான நிலையைக் காட்டுகிறது; அதாவது, அழுத்தத்தை அதிகரிக்கும்பொழுது பருமனும் அதிகரிப்பதாகக் காட்டுகிறது. இதைச் செய்முறைகளில் அடைய முடியவில்லை. III என்ற வரைகோட்டிலும் 'V'-யின் மூன்று மதிப்புகளும் ஒன்றாகிவிடுகின்றன. இக் கோடு முந்திய படத்தில் (படம் 16) திரவ நிலைக்கு வாயு மாறுவதை ஒரு புள்ளியாகக் காட்டும் நிலைமாறு சமவெப்பநிலைக் கோட்டை ஒத்திருக்கிறது. இந்த ஒற்றுமையைப் பயன்படுத்தி வாயுவின் நிலைமாறு மாறிலிகளின் (Critical constants) மதிப்புகளை, வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாட்டின் மாறிலிகளான a,b ஆகியவைகளைக் கொண்டு தெரிவிக்கலாம். நிலைமாறுநிலைப் புள்ளியில் (Critical point) 'V'-யின் மூன்று மதிப்புகளும் 'Vc' என்னும் நிலைமாறுநிலைப் பருமனும் சமனாகிவிடுவதால், இந்த நிலையைக் கீழ்க்காணும் சமன்பாட்டால் காட்டலாம்:

$$(V-V_c)^3 = 0.$$

இச் சமன்பாட்டை விரித்தால்,

$$V^3 - 3V^2V_c + 3VV_c^2 - V_c^3 = 0$$ என்றாகிறது.

நிலைமாறு நிலையில், விரிவுபடுத்திய வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாட்டில், P-க்கும் T-க்கும் $P_c$, $T_c$ என்ற குறிகளையிட்டு நிரப்பினால் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கும்:

$$V^3 - V^2\left(b+\frac{RT_c}{P_c}\right) + V\frac{a}{P_c} - \frac{ab}{P_c} = 0.$$

மேலே கூறிய காரணங்களினால் இந்தச் சமன்பாடு முந்திய சமன்பாட்டுடன் சர்வ சமமாக (identical in all respects) இருக்கும். ஆகையால், இரு சமன்பாடுகளிலுமுள்ள தொடர்களின் குணகங்களும் சமமாக இருக்க வேண்டும். $V^2$-ன் குணகங்களை ஒப்பிட்டுப் பார்க்கையில்

$$3V_c = b + \frac{RT_c}{P_c} \quad \text{.................................} \quad (1)$$ என்றும்,

V-யின் குணகங்களை ஒப்பிட்டுப்பார்க்கையில்

$$3V_c^2 = \frac{a}{P_c} \quad \text{..................................} \quad (2)$$ என்றும்,

முடிவாக 'V'-யின் குறி காணப்படாத தொடர்களின் குணகங்களை ஒப்பிட்டுப்பார்க்கையில்

$$V_c^3 = \frac{ab}{P_c}$$ என்றும் முடிவு செய்யலாம்.

மூன்றுவது சமன்பாட்டை இரண்டாவது சமன்பாட்டால் வகுத்தால்,

$$\frac{V_c^3}{3V_c^2} = \frac{\frac{ab}{P_c}}{\frac{a}{P_c}} = \frac{V_c}{3} = b \text{ அல்லது } \underline{\underline{V_c = 3b.}}$$

$V_c$-யின் மதிப்பை இரண்டாவது சமன்பாட்டில் புகுத்திஞல்,

$$3V_c^2 = \frac{a}{P_c} \text{ அல்லது } 27\,b^2 = \frac{a}{P_c} \text{ அல்லது } \underline{\underline{P_c = \frac{a}{27b^2}}}.$$

இவ்விரண்டு மதிப்புகளையும் முதல் சமன்பாட்டில் புகுத்திஞல்,

$$3V^c = b + \frac{RT_c}{P_c} \text{ அல்லது } 9b = b + \frac{RT_c}{a} \cdot 27b^2$$

$$\text{அல்லது } 8b = \frac{RT_c \cdot 27b^2}{a} \text{ அல்லது } Tc = \frac{8a}{27Rb}.$$

வாண்டர் வால்ஸ் மாறிலிகளான 'a'-யும் 'b'-யும் வாயுவுக்கு வெப்ப நிலையைப் பொறுத்து மாறுபடுவதால், வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாடு மெய்யான வாயுக்களின் தன்மைகளை முற்றிலும் பிரதிபலிக்கிறது என்று கொள்வது சாத்தியமில்லை. அவ்வப்பொழுது வேறு பல வாயுச் சமன்பாடுகளும் பலரால் வெளியிடப்பட்டுள்ளன. ஆயினும், வெகுவாகப் பயன்படுத்தப்படும் உபயோகமான சமன்பாடு வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாடு ஒன்றுதான்.

## (பொருள்களின்) ஒத்த நிலைகளின் விதி (Law of Corresponding States)

ஒரு வாயுவின் நிலைமாறு நிலை அழுத்தம், வெப்பம் இவைகளின் மடங்காகவோ அல்லது மீதமில்லாமல் வகுக்கும்

தொடராகவோ (multiple or submultiple) வாயுவின் அழுத்தம், பருமன், வெப்பநிலை இவைகளைக் குறித்தால், வாண்டர் வால்ஸ் சமன்பாட்டைக் கீழே காணும் முறையில் மாற்றலாம் :

$$P = \pi P_c, \; V = \phi V_c, \; \theta T_c$$

$$\left(\pi P_c + \frac{a}{\phi^2 V_c^2}\right)(\phi V_c - b) = R\theta T_c$$

இச்சமன்பாட்டில் $P_c$, $V_c$, $T_c$ இவைகளின் மதிப்புகளைப் புகுத்தினால்,

$$\left(\frac{\pi \cdot a}{27b^2} + \frac{a}{9\phi^2 b^2}\right)\left(3\phi b - b\right) = \frac{R\theta 8a}{27Rb}.$$

இரு பக்கங்களையும் $\frac{a}{27b}$ ஆல் வகுத்தால்,

$$\left(\frac{\pi}{b} + \frac{3}{\phi^2 b}\right)\left(3\phi b - b\right)\frac{8R\theta}{R} = 8\theta$$

அல்லது

$$\frac{1}{b}\left(\pi + \frac{3}{\phi^2}\right).b\,(3\phi - 1) = 8\theta \text{ அல்லது}$$

$$\left(\pi + \frac{3}{\phi^2}\right)\left(3\phi - 1\right) = 8\theta.$$

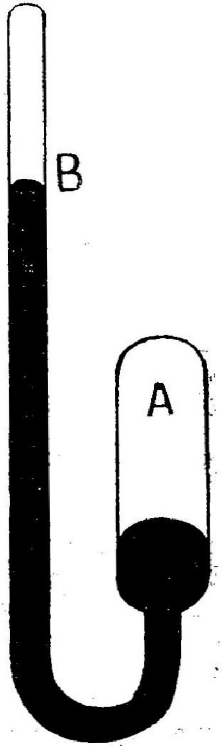
$\pi$, $\phi$, $\theta$ ஆகிய மூன்றும் சுருங்கிய அமுக்கம், சுருங்கிய பருமன், சுருங்கிய வெப்பநிலை என்றும், இச் சமன்பாட்டை வாண்டர் வால்ஸ் சுருங்கிய சமன்பாடு (Vander Waals' reduced equation of state) என்றும் கொள்ளலாம். இந்தச் சமன்பாட்டில் வாயு மாறிலியான 'R' அல்லது குறிப்பிட்ட வாயுவின் மாறிலிகளான 'a' அல்லது 'b' காணப்படாததால், இச் சமன்பாடு எல்லா வாயுக்களுக்கும் பொதுவானதாகக் கொள்ளலாம். மற்றும், இச் சமன்பாட்டை எல்லாப் பொருள்களுக்கும் பயன்படுத்தலாம்.

இந்தச் சமன்பாட்டின்படி, இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட பொருள்களின் சுருங்கிய அழுத்தம் $\pi$ ஆக இருந்து, அதாவது, அவைகளின் அழுத்தங்கள் நிலைமாறு நிலை அழுத்தத்தின் மடங்காகவோ அல்லது மீதமில்லாமல் வகுக்கும்

தொடராகவோ இருப்பின், அவைகளின் சுருங்கிய வெப்பநிலை θ வாக இருந்து, அதாவது, அவைகளின் வெப்பங்கள் நிலைமாறு நிலை வெப்பத்தின் மடங்காகவோ அல்லது மீதமில்லாது வகுக்கும் தொடராகவோ இருப்பினும், அவைகளின் சுருங்கிய பருமன் ϕ, எல்லாப் பொருள்களுக்கும் சமமாயிருக்கும், அதாவது, எல்லாப் பொருள்களின் $\frac{V}{V_c}$ சமமாக இருக்கும். இந்த நிலையிலுள்ள பொருள்களை ஒத்த நிலையிலுள்ள பொருள்கள் என்றும் மேலே கூறிய விவரத்தைப் பொருள்களின் ஒத்த நிலை விதி என்றும் கூறலாம்.

## வாயுக்களின் நிலைமாறு நிலை மாறிலிகளைச் செய்முறையில் கண்டறிதல்

நிலைமாறு நிலையில் வாயுவுக்கும் திரவத்துக்கும் அடர்த்தி ஒன்றாயிருப்பதையும், இரண்டுக்குமிடையேயுள்ள வரம்பு மறைவதையும் பயன்படுத்தி நிலைமாறு நிலை மாறிலிகளைக் கண்டறியலாம். படத்தில் காட்டியபடி (படம் 18) பாதரசத்துடன் நீண்ட கண்ணாடிக் குழாயோடு பொருத்தப்பட்ட A என்னும் கண்ணாடிக் குமிழில் திரவத்தை வைத்துக் குமிழைக் குளிர வைத்தால் திரவமும் வாயுவும் தெளிவான வரம்புடன் பிரிந்திருப்பதைக் காணலாம்.

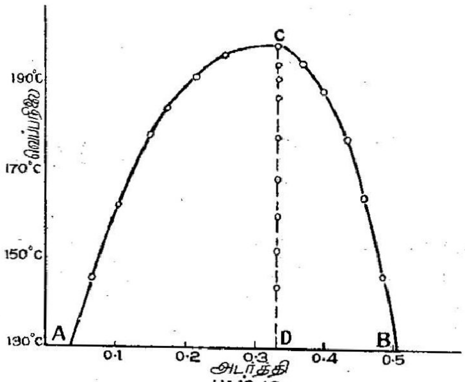


படம்-18

வெப்பத்தைச் சீராக அதிகரித்தால், திரவத்திற்கும் வாயுவிற்கும் இடையேயுள்ள வரம்பு மறையும். வரம்பு மறையும் வெப்ப நிலை மாறுநிலை வெப்பத்தைக் கொடுக்கிறது. நீண்ட கண்ணாடிக் குழாயிலுள்ள பாதரச மட்டத்தைக் கொண்டு நிலைமாறு நிலை அழுத்தத்தைக் கணக்கிடலாம்.

நிலைமாறு நிலைப் பருமனை அளவெடுக்க, நேர்க்கோடுகளாலான, குறுக்களவு விதியைப் (Law of Rectilinear Diameters) பயன்படுத்தலாம். இவ்விதியின்படி ஒரு பொருளின் ஒரே வெப்ப நிலையில் நீர்மநிலை,

தெவிட்டிய ஆவி நிலையாகிய இரு நிலைகளிலுமுள்ள அடர்த்திகளின் சராசரி தொகை, அவைகளின் வெப்ப நிலைக்கு நேர்விகித சமமாக இருக்கும். ஒரே வெப்ப நிலையிலுள்ள திரவம் தெவிட்டிய ஆவி ஆகியவைகளின் அடர்த்திகளைப் படம் (படம் 19) காட்டுகிறது. AC என்னும் கோட்டிலுள்ள புள்ளிகள் தெவிட்டிய ஆவியின் அடர்த்திகளையும், BC என்னும்




படம்-19

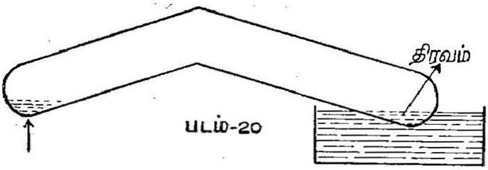
கோட்டிலுள்ள புள்ளிகள் திரவத்தின் அடர்த்திகளையும் பல வெப்ப நிலைகளில் காட்டுகின்றன. வரைகோட்டின் உச்ச நிலையில் 'C' என்னும் புள்ளி நிலைமாறு நிலை வெப்பத்தைக் குறிக்கிறது. CD என்னும் கோடு சராசரி அடர்த்திகளின் வழியாகச் செல்கிறது. இந்தக் கோட்டை 'C' என்னும் புள்ளிக்கு நீட்டிவிட்டு நிலைமாறு நிலை அடர்த்தியைக் கணக்கிடலாம். நிலைமாறு நிலை அடர்த்தியின் தலைகீழ் விகிதம் ஒரு கிராமுக்குள்ள நிலைமாறு நிலைப் பருமனைக் கொடுக்கும்.

## வாயுக்களைத் திரவமாக மாற்றல்

மூலக்கூறுகள் அங்குமிங்கும் ஓடிக்கொண்டும், அதிகமான இடத்தை அடைத்துக்கொண்டும், ஒன்றுக்கொன்று ஈர்ப்பு ஆற்றல் இல்லாமலும் இருப்பதாக வாயுக்களின் இயக்கப் பண்புக் கொள்கையில் கண்டோம். ஆனால், திரவ நிலையில் மூலக்கூறுகள் குறுகிய இடத்தில் நகர்ந்துகொண்டும், குறுகிய பருமனை அடைத்துக்கொண்டும் இருக்கின்றன. ஆகையால், பருமனையும் மூலக்கூறுகளின் வேகங்களையும் குறைப்பதால் ஒரு வாயுவைத் திரவமாக்கலாம் எனத் தெரிகிறது. வாயுவின்

வெப்ப நிலையைக் குறைப்பதால் மூலக்கூறுகளின் வேகத்தைக் குறைக்கலாம் ; அதே போல் வாயுவின் அழுத்தத்தை அதிகரிப்பதால் பருமனைக் குறைக்கலாம்.

**ஃபாரடே முறை :** மைக்கேல் ஃபாரடே இரு வழிகளையும் கையாண்டு $CO_2$, $H_2S$, $Cl_2$ முதலிய வாயுக்களைத் திரவமாக்கினர். அவர் பயன்படுத்திய உபகரணத்தைப் படம் 20 காட்டுகிறது. மொத்தமான கண்ணாடியால் இரு புறமும் வளைந்திருக்கும் குழாயின் ஒரு பகுதியில் திரவமாக்க வேண்டிய வாயுவைக் கொடுக்கும் பொருளை வைத்துச் சூடு செய்யவேண்டும்.



படம்-20

மறுபக்கத்தை உறையச் செய்யும் கலவையில் (freezing mixture) வைத்தால், வாயு குழாயில் அதிக அழுத்த நிலையிலிருப்பதால், குழாயினுள்ளே திரவம் படியும். உப்பும் பனிக்கட்டியும் சேர்ந்த கலவை (— 15°C) திடநிலைக் கார்பன் டைஆக்ஸைடும் ஈதரும் (solid carbon dioxide and ether) சேர்ந்த கலவை (—110°C) முதலியவைகளைப் பயன்படுத்தினர்கள் ஆனல் $H_2$, $O_2$, $N_2$ போன்ற வாயுக்களை எந்த அழுத்த நிலையிலும் திரவமாக்க முடியவில்லை.

**பிக்டட் முறை** (Pictet's Method)

முதலில் நிலைமாறு வெப்ப நிலைக்குக் கீழ்க் குளிரவிட்டு, பிறகு அழுத்தத்தை அதிகரித்தால் எந்த வாயுவும் திரவமாகும் என ஆண்ட்ரூஸ் கண்டறிந்த உண்மையைப் பயன்படுத்தி, அனேகமாக எல்லா வாயுக்களையும் திரவ நிலைக்கு மாற்றினர்கள்.

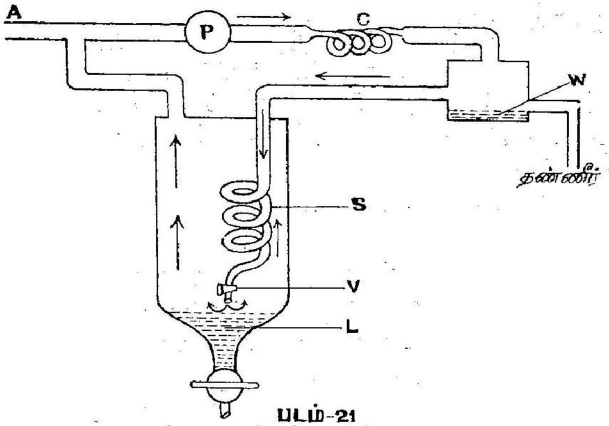
பிக்டட் முறையில் திரவத்தை ஆவியாக மாற்றும்பொழுது ஏற்படும் குளிர்ச்சியைப் பயன்படுத்தி மற்றொரு வாயு படிப்படியாகத் திரவ நிலைக்கு மாற்றப்படுகிறது. ஆக்ஸிஜன் வாயுவைப் பிக்டட் இம் முறையில் திரவமாக்கினர். முதலில் சல்ஃபர் டைஆக்சைடு வாயுவை (நிலைமாறுநிலை வெப்பம் 157°C) அழுத்தத்தை அதிகரித்துத் திரவமாக்கினர். திரவ சல்ஃபர் டைஆக்சைடைக் குறைந்த அழுத்த நிலையில் ஆவியாக மாற்றும்

போது —65°C வெப்ப நிலை உண்டாகிறது. இந்த வெப்ப நிலையில் கார்பன் டைஆக்சைடு (நிலைமாறு நிலை வெப்பம் 31·1°C) திரவமாக மாறுகிறது. பிறகு திரவ கார்பன் டைஆக்சைடைக் குறைந்த அழுத்த நிலையில் ஆவியாக மாற்றும்பொழுது (—132°C) வெப்ப நிலை உண்டாகிறது. இந்த வெப்ப நிலையில் ஆக்ஸிஜன் (நிலைமாறு நிலை வெப்பம்—118°C) அழுத்தத்தை அதிகரிப்பதால் திரவமாகிவிடுகிறது.

### தற்கால முறைகள்

வாயுக்களை அதிகமான அளவில் திரவமாக்கும் பொருட்டு இரண்டு செயல் முறைக் கொள்கைகள் பயன்படுத்தப் படுகின்றன.

ஜோல்-தாம்சன் விளைவை (Joule-Thomson Effect) லிண்டே என்னும் விஞ்ஞானி கையாண்டார். அதிக அழுத்த நிலையிலுள்ள ஒரு வாயுவைச் சிறு துளை வழியாகப் பாய்ந்தோடவிட்டால் வாயுவின் அழுத்தம் குறையும்; அதாவது, மூலக்கூறுகளினிடையேயுள்ள தூரம் அதிகரிக்கும். மூலக்கூறுகளினிடையேயுள்ள




படம்-21

சார்பு ஆற்றலை எதிர்த்து அவைகளைப் பிரிப்பதற்கு வேண்டிய ஆற்றலை வாயு செலவிடுவதனால் அதன் வெப்ப நிலை குறைந்து விடுகிறது. இந்த வெப்பக் குறைவினால் வாயுவைத் திரவமாக்க இயலாது. ஆனால், உள்ளே வரும் வாயுவைக் குளிர்விப்பதற்கு இதைப் பயன்படுத்தலாம். இப்படிப் பல தடவை செய்தால் வாயு திரவமாக மாறும்.

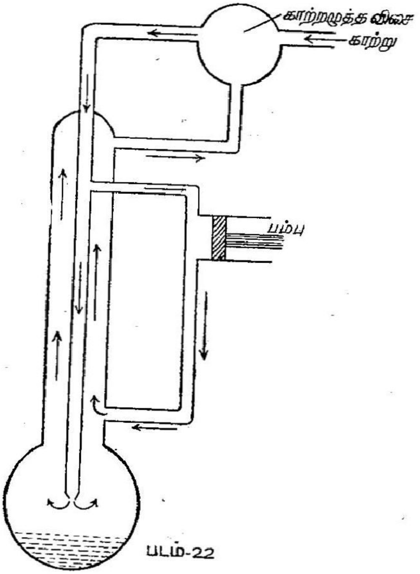
காற்றை முதலில் 100 வாயுமண்டல அழுத்தத்தில் படத்தில், P என்னுமிடத்தில் அழுத்தப்படுகிறது. இப்படி அழுத்தும் பொழுது காற்றிலுள்ள நீராவி திரவமாக மாறுவதால் வெளி யேற்றப்படுகிறது. இப்படி அழுத்தும்பொழுது வாயுவின் வெப்பநிலை ஏறுவதால் படத்தில் (படம் 21) C என்று காட்டியுள்ள, தண்ணீரினுலாவது அல்லது அம்மோனியா திரவத்தினுலாவது குளிர்ச்சி செய்யப்பட்ட கம்பிச் சுருளில் செலுத்திக் குளிர்விக்கப்படுகிறது. பிறகு செப்புக் கம்பிச் சுருள் வழியாகச் சிறு துளையின் (V) மூலம் ஒரு வாயு மண்டல அழுத்த நிலைக்குக் காற்றுக் கீழ் நோக்கி வருகிறது. ஜோல் தாம்சன் விளைவால் வெளியான குளிர்ந்த காற்றுத் திரும்பவும் மேலே போகும்பொழுது செப்புக் கம்பிச் சுருளின் (S) உள்ளே வரும் காற்றைக் குளிர்விக்கிறது. இம் முறையைப் பல தடவை திரும்பத் திரும்பச் செய்யும்பொழுது சிறு துளை வழியாக வெளி வரும் குளிர்ந்த காற்றுத் திரவமாக மாறி, அடியில் படியும்.

கிளாட் (Claude) என்பவர் வாயுவை, வெப்பம் மாருத நிலையில் (adiabatic) விரியவிட்டு வேலை செய்யவைத்து அதனுல் ஏற்படும் வெப்பநிலை வீழ்ச்சியைப் பயன்படுத்திக் காற்றைத் திரவமாக்கினுர். முதலில் காற்றைச் சுமார் 200 வாயுமண்டல அழுத்தத்திற்கு அழுத்தி, பிறகு பொறியில் விரியவிடும்பொழுது வாயுமண்டல அழுத்தத்தை எதிர்த்து வேலை செய்கிறது. இதன் விளைவாக மூலக்கூறுகளின் இயக்க ஆற்றல் குறைந்து, வாயுவின் வெப்பநிலை குறையும். உள்ளே அதிக அழுத்த நிலையில் வரும் வாயு இரண்டு பிரிவாகப் பிரிந்து, ஒரு பிரிவு பம்பினுள் சென்று விரிந்து உந்து தண்டை வெளியே தள்ளி வேலை செய்வதனுல் குளிர்ந்து பிறகு மற்றப் பிரிவில் வரும் காற்றைக் குளிர்விக்கிறது. இப்படிக் குளிர்ந்த காற்றுச் சிறு துளை வழியாக வெளியேறுவதனுல் பின்னும் குளிர்ச்சி அடைகிறது. வாயுவின் வெப்பநிலை தாழத் தாழ, ஜோல் தாம்சன் விளைவு அதிகமாயிருக்கும்.

கிளாட் உபகரணத்தில் படத்தில் (படம் 22) காட்டியபடி முதலில் காற்றைச் சாதனத்தினுள் செலுத்தி இரண்டு பிரிவாகப் பிரித்து ஒரு பிரிவு பம்பினுள்ளும், மற்றப் பிரிவு சிறு துளையையுடைய குழாயினுள்ளும் செலுத்தப்படுகிறது. முதலில் கூறியபடி பம்பிலிருந்து வரும் குளிர்ந்த காற்றுக் குழாயினுள்ளிருக்கும் காற்றைக் குளிரச்செய்ய, அது துளைகளின் வழியாக வரும் பொழுது மீண்டும் குளிர்ச்சியடைகிறது. இம் முறையைப்

பல தடவை திரும்பத்திரும்பச் செய்வதனுல் காற்றுத் திரவ நிலைக்கு மாறுகிறது. இம் முறையினுல், திரவமாக்குவதற்கு மிகக் கடினமான ஹீலியம் வாயுவையும் திரவமாக்கலாம்.

சாதாரண வெப்ப நிலையில் ஹைட்ரஜன், ஹீலியம் போன்ற வாயுக்களைச் சிறு துளையின் வழியாகச் செலுத்தினுல் வெப்பநிலை சற்றுக் கூடுகிறது. ஆனுல், வாயுக்களை முதலில் குளிரவைத்துப் பிறகு துளையில் செலுத்தினுல் வெப்பம் குறைகிறது. இந்த இரு வாயுக்களைத் தவிர மற்ற எல்லா வாயுக்களுக்குமே உயர்ந்த வெப்ப நிலையில் ஜோல் தாம்சன் விளைவு எதிர்மறையாகத்தான்




படம்-22

இருக்கிறது. ஆனுல், அவைகளை ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலைக்குக் கீழ் முதலில் குளிரவிட்டுப் பிறகு துளையில் செலுத்தினுல் குளிர்ச்சியடைகின்றன. இவ் வெப்ப நிலைக்கு எதிர்மாறு வெப்பநிலை (Inversion temperature) என்று பெயர். ஆகையால், ஹைட்ரஜன், ஹீலியம் போன்ற வாயுக்களை முதலில் எதிர்மாறு வெப்பநிலைக்குக் கீழே குளிரவிட்டுப் பிறகு ஜோல் தாம்சன் விளைவை ஏற்படுத்தினுல் அவை திரவமாக மாறுகின்றன.

**வெப்பமாறு காந்த நீக்க முறை** (Adiabatic Demagnetization Method)

P. டிபை என்னும் விஞ்ஞானி முதன் முதலில் இம்முறையைக் கையாண்டு மிகக் குறைந்த வெப்ப நிலையை அடையலாமென்ற கருத்தை வெளியிட்டார். இம்முறையில், ஃபெர்ரிக் அமோனியம் சல்ஃபேட்டு, பொட்டாசிய குரோமிய சல்ஃபேட்டு போன்ற படிக கார உப்புகளை முதலில் திரவ ஹீலியத்தில் குளிரவிட்டுச் சுமார் 1°A வெப்ப நிலைக்குக் கொண்டு வரவேண்டும். பிறகு சுமார் 30,000 காஸ் (gauss) அளவுள்ள காந்தப் புலனுக்கு இவ் வுப்புகளை உட்படுத்தினால், முதலில் வெப்பநிலை சிறிது உயரும். ஆனால், திரவஹீலியம் ஆவியாக மாறி, மீண்டும் உப்பு திரவ ஹீலிய வெப்ப நிலைக்கு இறங்கும். இப்பொழுது அவ் வுப்புகளை வெப்ப மாறா நிலையிலிருக்கும்படி சுற்றுப் புறத்திலிருந்து பிரித்துவிட வேண்டும். பிறகு மின்புலனைத் திடீரென்று நீக்கினால், உப்பின் வெப்பநிலை வெகுவாகக் குறையும். 0·01°A முதல் 0·02°A வெப்ப நிலையை இம் முறையால் அடையலாம்.

# 4. திரவநிலை

## (Liquid State)

அழுத்தத்தை அல்லது வெப்ப நிலையை அதிகப்படுத்தினால், திரவத்தின் பருமன் அதிகமாக மாறுவதில்லை. இந்த வகையில் திரவங்கள் வாயுக்களினின்றும் வேறுபடுகின்றன. திரவத்தின் பருமனைவிட, கலத்தின் பருமன் பெரிதாயிருப்பின், திரவத்தின் மேல்பரப்பு விரிந்திருக்கும். வாயுக்களைப் போலவே திரவங்களும் பாயுந் தன்மை பொருந்தியவையாதலால், அவைகளும் உருண்டோடும் தன்மையுடையவை. ஆனால், திரவத்தின் பருமனை அழுத்தத்தால் சுருக்க முடியாது. திரவங்கள், அழுத்தத்தால் பருமன் சுருங்காத தன்மையும், வெப்பத்தால் விரியாத தன்மையும், வாயுக்களாக மாறும் பொழுது பல மடங்கு பருமன் விரியும் தன்மையையும் கொண்டிருப்பதால், அவைகளிலுள்ள மூலக்கூறுகள் ஒன்றுக் கொன்று நெருக்கமாக அமைந்திருக்கின்றன என்று நம்ப வேண்டியதாயிருக்கிறது.

வாயுக்களின் பண்புகள் சிலவும், திடப் பொருள்களின் பண்புகள் சிலவும், திரவங்கள் கொண்டிருப்பதால், திரவ நிலையை, வாயு நிலைக்கும் திடநிலைக்குமிடையே யுள்ள நிலையாகக் கொள்ளலாம். மூலக்கூறுகளின் ஒழுங்கு முறையைப் பார்க்கு மிடத்து, திரவநிலை மாற்றம் இரண்டு நிலைகளுக்கும் இடை நிலையாக அமைகிறது. இங்குமங்கும் ஓடியாடும் குழப்பமான நிலையிலுள்ள வாயுக்களின் மூலக்கூறுகளைப் போலல்லாமல், திரவங்களிலுள்ள மூலக்கூறுகள் ஓரளவு ஒழுங்காக அமைந் திருக்கின்றன. திரவத்தில் மூலக்கூறுகள் நெருக்கமாக இருப்பதால், ஒரு மூலக்கூறின் மேல் அதைச் சூழ்ந்திருக்கும் மற்ற மூலக்கூறுகளின் ஆற்றலாலேற்படும் விளைவு கணிசமான அளவில் காணப்படுகிறது.

நுண் துகள்களைத் திரவத்தில் மிதக்கவிட்டால், அவை இங்கும் அங்கும் ஓடிக்கொண்டிருக்கின்றன என்னும் உண்மையை ராபர்ட் பிரௌன் என்னும் விஞ்ஞானி கண்டுபிடித்தார். கலக்குதல், வெப்பத்தால் உண்டாகும் சலனம் முதலிய வெளிக் காரணங்களால் இந்த பிரௌனியன் இயக்கம் உண்டாவதில்லை. ஆகையால், இது பாய்மங்களுக்கேயுரிய ஒரு தனிப் பண்பு என்றுதான் கொள்ள வேண்டும். பிரௌனியன் இயக்கம், வெப்பத்தால் இடம் பெயரும் திரவங்களின் மூலக் கூறுகளினால் ஏற்படும் தெளிவான நேரிடை முடிவு என்று கொள்ளலாம். திரவங்களில் மூலக்கூறுகள் நிச்சயமாக இருக்க வேண்டுமென்றும், அவைகளுக்கு வெப்ப நிலையைப் பொறுத்து இயக்க ஆற்றல் உண்டென்றும் இம் முடிவால் வெளியாகிறது.

## திரவங்கள் ஆவியாதல் (Vapourization of Liquids)

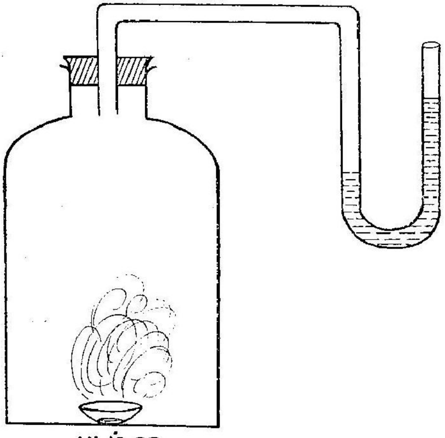
திரவங்களின் மூலக்கூறுகளிடையேயுள்ள கவர்ச்சியினா லும், ஒன்றோடொன்று மோதுவதாலும் மூலக்கூறுகளின் ஓட்டம் வெகுவாகத் தடைப்படுகிறது. இருப்பினும், மூலக் கூறுகள் பல பக்கங்களிலும் நகருவதால், கலத்தின் சுவர்களோடு மோதித் திரும்புகின்றன. திரவத்தின் மேல் மட்டத்திலிருக்கும் சில மூலக்கூறுகள் மற்ற மூலக்கூறுகளினுடைய கவர்ச்சி ஆற்றலையும் மீறிக்கொண்டு வெளிக் கிளம்பி வாயு நிலைக்கு மாறி விடுகின்றன. திரவத்தின் மேல் மட்டத்திலிருந்து மூலக்கூறுகள் வெளிக் கிளம்புவது, ஆவியாதல் எனப்படும். திரவத்தின் மேல் மட்டத்தின் பரப்பை அதிகப்படுத்தினால், 'வெளிக் கிளம்பும் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையும் அதிகமாகும் என்பது வெளிப்படை.

திரவத்தின் வெப்ப நிலையைக் கூட்டும்பொழுது மூலக்கூறு களின் இயக்க ஆற்றலும் அதிகரிப்பதனால், மேல் மட்டத்தி லிருந்து குறிப்பிட்ட நேரத்தில் வெளிக் கிளம்பும் மூலக் கூறுகளின் எண்ணிக்கையும் அதிகரிக்கும். வெளியான மூலக் கூறுகளில் சில திரும்பவும் திரவத்திற்குள் வந்து ஐக்கியமாகி விடும். ஒரு கண்ணாடிக் குவளையில் சிறிது நீரை விட்டு மூடி வைத்தால் சிறிது நேரத்திற்குள் நீரிலிருந்து மூலக்கூறுகள் வெளிக் கிளம்பி மேலேயுள்ள காலியிடத்தில் ஆவி நிலையி லிருக்கும். நேரம் போகப் போக அதிகமான நீர் மூலக்கூறுகள் வெளிக் கிளம்பி அவைகளில் சில திரும்பவும் தண்ணீருக்குள் போவதும் மற்றும் சில வெளி வருவதுமாக இருக்கும். முடிவில் வெளியேறும் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையும் திரும்ப நீரில்

ஐக்கியமாகிவிடும் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையும் சமமாயிருக்கும் நிலை ஏற்படும். இந்த நிலைக்கு இயக்கம் சார்ந்த சமநிலை (dynamic equilibrium) என்று பெயர். இந்த நிலையில் மூலக்கூறுகள் நிலைத்து நின்றுவிடுவதில்லை. ஆனால், மூலக்கூறுகள் வெளியேறிக்கொண்டேயிருக்கும். அதே நேரத்தில் அதே எண்ணிக்கையுள்ள மூலக்கூறுகள் திரவத்தினுள் வந்து கொண்டேயிருக்கும். இந்த நிலையில் திரவத்தின் மேல் மட்டத்திலிருக்கும் காற்றுடன் கலந்து திரவ ஆவி, தெவிட்டிய நிலையிலிருக்கும் (saturated vapour).

## திரவத்தின் ஆவியழுத்தம் (Vapour Pressure of Liquids)

ஒரு திரவம் ஆவியாகும்பொழுது வெளிப்படும் மூலக்கூறுகளினாலேற்படும் அழுத்தத்திற்கு, திரவத்தின் ஆவியழுத்தம் என்று பெயர். வாயு, அதன் நிலைமாறுநிலை வெப்பத்திற்குக் கீழ் வெப்ப நிலையிலிருந்தால் அதற்கு ஆவி என்று பெயர். ஒரு கண்ணாடி ஜாடியில் படத்தில் (படம் 23 ) காட்டியபடி, 'U' வடிவம் கொண்ட கண்ணாடிக் குழாயைப் பொருத்தி அதில் வர்ணத் திரவத்தை ஊற்றி வைக்கவும். ஜாடியினுள் ஒரு கோப்பையில் ஈதரை ஊற்றி வாயை மூடிவிட்டால் சிறிது நேரத்திற்குள் 'U' குழாயிலுள்ள திரவ மட்டம் ஒரு பக்கம்



படம்-23

தாழ்ந்தும் மறு பக்கம் உயர்ந்தும் இருக்கும். ஈதருக்குப் பதிலாகத் தண்ணீரைக் கண்ணாடி ஜாடியில் எடுத்துக் கொண்டாலும், நீராவி ஜாடிக்குள் பரவி, 'U' குழாயிலுள்ள திரவத்தின்

மட்டத்தை ஒரு பக்கம் கூட்டியும் மறுபக்கம் குறைத்தும் காட்டும். இதையே வெப்பநிலை கூடிய நிலையில் செய்தால் இரு மட்டங்களுக்குமுள்ள இடைவெளி அதிகரிக்கும். திரவ நிலையில் தண்ணீர் இருக்கும்பொழுது, ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில், அதன் மேலுள்ள நீராவியின் உச்ச நிலை அழுத்தத்திற்கு நீராவி அழுத்தம் (aqueous tension) என்று பெயர்.

திரவத்தின் ஆவியழுத்தம், வெப்ப நிலையை உயர்த்தும் பொழுது கூடுகிறது. ஆனால், நிலைமாறுநிலை அழுத்தத்திற்கு மேல் ஆவியழுத்தம் கூடுவதற்கு வழியில்லை. ஏனெனில், அந்நிலையின் வெப்பத்திற்கு மேல் திரவமும் ஆவியும் சேர்ந்திருக்க முடியாது. ஆகையால், நிலைமாறுநிலை அழுத்தம்தான் ஒரு திரவத்தின் உச்சநிலை ஆவியழுத்தமென்று கொள்ள வேண்டும்.

திரவத்தின் மேல் பரப்பிலிருந்து வெளியேறும் மூலக்கூறுகள், மற்ற மூலக்கூறுகளின் கவர்ச்சிப் பிடியிலிருந்து விடுபட்டு வெளிக் கிளம்ப வேண்டும். மூலக்கூறுகள், திரவ நிலையில் வெகு நெருக்கமாக இருப்பதால், வாயு நிலையிலுள்ளதை விட திரவ நிலையில் இக் கவர்ச்சி ஆற்றல் கணிசமான அளவு அதிகமாயிருக்கும். இந்த ஈர்ப்பு ஆற்றலை வெல்லுவதற்கு, திரவத்திற்கு வெப்ப ஆற்றலை ஊட்ட வேண்டும். இதற்கு ஆவியின் உள்ளுறை வெப்பம் (latent heat of vapourisation) என்று பெயர். ஒரு கிராம் திரவத்தை அதே வெப்பநிலையில் ஆவியாக மாற்றுவதற்கு வேண்டிய வெப்பத்தின் அளவு ஆவியின் உள்ளுறை வெப்பம் / கிராம் ஆகிறது. ஒரு மோல் திரவத்திற்கு, ஆவியின் உள்ளுறை வெப்பம் / மோல் என்று சொல்லலாம்.

**ஆவி அழுத்தமும் கொதிநிலையும் (Vapour Pressure and Boiling Point)**

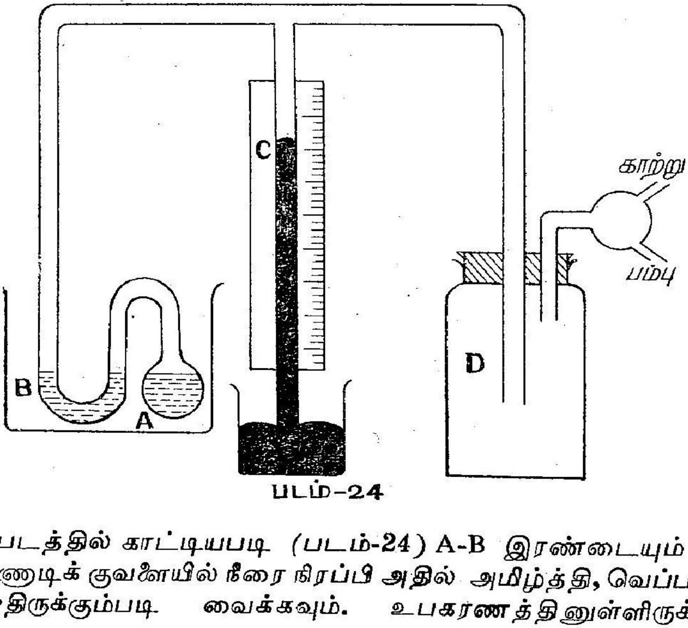
ஒரு திரவத்தின்மேல் அழுத்திக்கொண்டிருக்கும் அழுத்தத்தை ஒரு வாயுமண்டல அழுத்தமாக வைத்து, வெப்ப நிலையைக் கூட்டிக்கொண்டே போனால், ஒரு சமயத்தில் திரவத்தின் ஆவியழுத்தமும் மேலிருக்கும் வெளியழுத்தமும் சமமாகிவிடும். இந்நிலையில் ஆவிக் குமிழ்கள் திரவத்தின் அடியிலிருந்து கிளம்பி மேலெழும்பும். இந்த வெப்ப நிலையைத் தான் திரவத்தின் கொதிநிலை என்கிறோம். வெளி அழுத்தம் திரவத்தின் மேல் கூடினால், திரவத்தின் கொதிநிலையும் கூடும்; குறைந்தால் கொதிநிலையும் குறையும்.

**ஆவி அழுத்தத்தை அளத்தல்** (Measurement of Vapour Pressure)

இரண்டு காற்றழுத்தமானிகளைக் கொண்டு ஆவியழுத்தத்தை எளிய முறையில் அளக்கலாம். ஒரு காற்றழுத்தமானியில் சிறு அளவு திரவத்தைச் செலுத்தினால், அது மேலெழும்பி வெற்றிடத்தில் ஒரு பகுதி ஆவியாக மாறி மற்றொரு பகுதி திரவமாக நிற்கும். ஆவியழுத்தத்தால் பாதரசத்தின் மட்டம் சிறிது தாழ்ந்திருக்கும். மற்றக் காற்றழுத்தமானியில் பாதரச மட்டத்தை வைத்து எவ்வளவு தூரம் மட்டம் இந்தக் காற்றழுத்தமானியில் இறங்கி இருக்கிறது என்று கணக்கிடலாம்.

**சம ஆவி அழுத்த முறை** (Isoteniscope Method)

'A' என்னும் சிறு கண்ணாடிக் குமிழில் பாதிவரை திரவத்தை ஊற்றி, அதே திரவத்தை மறு பக்கம் பொருத்தப் பட்டிருக்கும் 'U' குழாயிலும் ஊற்றவும். 'U' குழாயை 'C' என்னும் பாதரசம் நிரப்பிய ஆவியழுத்தமானியுடனும் (Manometer) D என்னும் ஒரு பெரிய கண்ணாடி ஜாடியுடனும் பொருத்தவும் (படம் 24).




படம்-24

படத்தில் காட்டியபடி (படம்-24) A-B இரண்டையும் ஒரு கண்ணாடிக் குவளையில் நீரை நிரப்பி அதில் அமிழ்த்தி, வெப்பநிலை மாறாதிருக்கும்படி வைக்கவும். உபகரணத்தினுள்ளிருக்கும்

காற்றைப் பம்பின் வழியாக வெளியிலிழுத்தால், A என்னும் குமிழிலிருக்கும் திரவம், கொதித்து மேலிருக்கும் காற்றை வெளியாக்கி அவ்விடத்தைத் திரவ ஆவி நிரப்பும். இப்பொழுது காற்றை D என்னும் ஜாடியில் வெளியிலிருந்து மெதுவாகச் செலுத்தி 'U' குழாயில் திரவம் இரு பக்கங்களிலும் சமநிலையிலிருக்கும்படி செய்யவேண்டும். இந்நிலையில் A குமிழில் திரவத்தின் மேலிருக்கும் ஆவியின் அழுத்தமும், D என்னும் ஜாடியிலிருக்கும் காற்றின் அழுத்தமும் சமமாகும். இந்த அழுத்தத்தினளவு வாயுமண்டல அழுத்தத்திற்கும் இப்பொழுது காற்றழுத்தமானியிலுள்ள பாதரச மட்டத்திற்குமுள்ள வித்தியாசமாகும்.

### புறப்பரப்பு இழுவிசை (Surface Tension)

திரவத்தினுள்ளிருக்கும் ஒரு மூலக்கூறை அதைச் சூழ்ந்திருக்கும் மற்ற மூலக்கூறுகள் இழுக்கும் ஆற்றல், ஒரே அளவாக எல்லாப் பக்கங்களிலும் பரவியிருக்கும். ஆனால், திரவத்தின் மேல்மட்டத்திலுள்ள மூலக்கூறின் ஒரு பக்கத்தில் மாத்திரம் மூலக்கூறுகள் சூழ்ந்திருப்பதால், அம் மூலக்கூறு திரவத்தின் பக்கமிருந்து இழுக்கும் ஆற்றலுக்கு இலக்காகிறது. திரவத்தின் மேல்மட்டத்திலிருக்கும் மூலக்கூறுகள் இக் கவர்ச்சியினால் உள்ளிழுக்கப்படும் நிலையிலிருப்பதனால் திரவத்தின் மேல் பரப்பு ஒரு கண்ணுக்குத் தெரியாத சவ்வினால் மூடப்பட்டிருப்பதைப் போல் காட்சியளிக்கிறது. திரவத்தின் மேல் பரப்பின் இந்தப் போக்கிற்குப் பெயர் புறப்பரப்பு இழுவிசையாகும். மேல் பரப்பிலிருந்து ஊடுருவிச் செல்வதற்குத் திரவம் எதிர்ப்பதும், கீழே விழும் நீர்த்துளிகள் ஏறத்தாழ உருண்டையாயிருப்பதும், பாதரசத் துளிகள் சம மட்டத் தரையில் உருண்டையாயிருப்பதும், நுண்துளைக் குழாய்களில் திரவ மட்டம் ஏறி நிற்பதும், சிறு உலோகத் தகடுகள் திரவத்தில் மிதப்பதும், இந்த இழுவிசையின் காரணமாகத்தான் நடைபெறுகின்றன. இழுவிசையின் காரணமாகத்தான் எந்தத் திரவத்துளியும் வெளிப் பரப்பு எவ்வளவு சிறிதாக இருக்கமுடியுமோ அவ்வளவு சிறியதாகச் சுருங்கி உருண்டை வடிவமடைகிறது.

### புறப்பரப்பு இழுவிசையின் வரையறை

திரவத்தின் பரப்பு நெடுகிலும் ஒரு செ.மீ. நீளக் கோட்டுக்குச் செங்குத்தான திசையில் இயங்கும் டைன் அலகில் குறிக்கும் விசை திரவத்தின் புறப்பரப்பு இழுவிசை என்று கூறப்படும்.

**தந்துகிக் கவர்ச்சி** (Capillary action)

திரவத்தின் மூலக்கூறுகள் ஒன்றுக்கொன்று ஈர்த்துக் கொள்வதாலும் இம் மூலக்கூறுகளும் கண்ணாடியின் மூலக் கூறுகளும் ஒன்றுக்கொன்று ஈர்த்துக்கொள்வதாலுமே கண்ணாடிக் குழாயினுள்ளிருக்கும் திரவத்தின் மேல் பரப்புப் பிறை வடிவமாகக் காணப்படுகிறது. திரவமும் திடப் பொருளும் ஒன்றையொன்று ஈர்க்கின்றனவா அல்லவா என்பதைப் பொறுத்து, திரவத்தின் மேல்பரப்பின் தன்மை அமையும். அவைகள் ஒன்றையொன்று ஈர்த்தால் மேல்பரப்புப் பிறை வடிவமாகக் குழிவிழுந்தும் (concave), ஒன்றையொன்று வெறுத்தால் மேல்பரப்பு எதிர்மாறாக மேடாகவும் அதாவது குவிந்தும் (convex) காணப்படும்.

## புறப்பரப்பு இழுவிசையை அளக்கும் முறைகள்

## (Methods of Measuring Surface Tension)

**தந்துகிக் கவர்ச்சி முறை** (Capillary rise method)

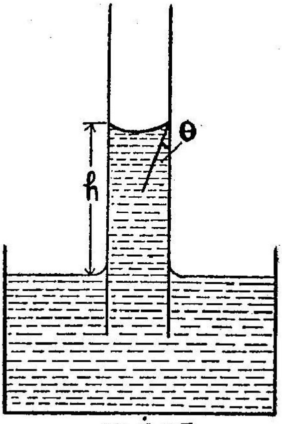
அனேகமாக எல்லாத் திரவங்களிலும் நுண்துளைக் கண்ணாடிக் குழாயைச் செருகினால், திரவ மட்டம் குழாயினுள் வெளியிருப்பதைக் காட்டிலும் உயர்ந்திருக்கும். திரவத்தின் இப் பண்பைப் பயன்படுத்தி, புறப்பரப்பு இழுவிசையை அளக்கலாம். திரவம் கண்ணாடியை நனைத்தால்தான் மேலே ஏறும். பாதரசம் போன்ற கண்ணாடியை நனைக்காத திரவங்களின் மேல்பரப்பு வெளியிலுள்ளதைவிடத் தாழ்வாக இருக்கும்.

நுண்ணிய துளையுடையதும், முழுவதும் ஒரே அளவு ஆரமுடையதுமான கண்ணாடிக் குழாயை, அதை நனைக்கும் தன்மையுடைய ஒரு திரவத்தில் செருக வேண்டும் (படம் 25). உடனே திரவத்தின் மட்டம் கண்ணாடிக் குழாயில் உயரும். திரவத்தின் புறப்பரப்பு இழுவிசையின் காரணமாக மேல் நோக்கியும், வெளி மட்டத்திற்கு மேல் உள்ளே நிற்கும் திரவத்தின் எடை கீழ்நோக்கியும் செயல்படுகின்றன. இரண்டு விசைகளும் சமமானால் திரவ மட்டம் ஒருநிலையில் நிற்கும். புறப்பரப்பு இழுவிசை கண்ணாடிக் குழாயின் உள் வட்டத்தின் சுற்றளவில் இயங்கும். ஆகவே, மேல் நோக்கி இயங்கும் ஆற்றலின் அளவு $f_1 = 2\pi r\ v\ \cos\theta$. இங்கு, r குழாயின் ஆரம், $v$ திரவத்தின் புறப்பரப்பு இழு விசை, $\theta$ என்பது கண்ணாடிக் குழாய்ச்

சுவருக்கும் அதனுடன் ஒட்டிக்கொண்டிருக்கும் திரவத்தின் மேல்பரப்பிற்குமுள்ள கோணமாகும். இக் கோணம் எல்லாத் திரவங்களுக்குமே பூஜ்யமாக இருப்பதால் $\cos\theta = 1$ என்று ஆகிறது. கீழ் நோக்கி இயங்கும் விசையினளவு $f_2 = \pi r_2 hPg$. இங்கு h என்பது திரவ மட்டம் உயர்ந்திருக்கும் தூரம், P என்பது திரவத்தின் அடர்த்தி, g என்பது, புவிசர்ப்பு ஆற்றல். ஆகவே, $f_1 = f_2$ அல்லது $2\pi r\, v = \pi r^2 hPg$

அல்லது $v = \dfrac{\pi r^2 hPg}{2\pi r} = \frac{1}{2}\, rhPg$

டைன்கள் / செ.மீ. திரவத்தின் அடர்த்தியையும் கண்ணாடிக் குழாயின் ஆரத்தையும் அளந்து திரவத்தின் புறப்பரப்பு இழுவிசையைக் கணக்கிடலாம்.



படம்-25

குழாயின் ஆரத்தை அளப்பதைத் தவிர்க்க, கீழ்க்காணும் முறையைக் கையாளுவது வழக்கம். புறப்பரப்பு இழுவிசை தெரிந்த தண்ணீர் போன்ற திரவத்தின் உயரத்தையும், மற்றத் திரவத்தின் உயரத்தையும் ஒப்பிட்டுப் பார்த்து, திரவத்தின் புறப்பரப்பு இழுவிசையைக் கணக்கிடலாம். $h_1, h_2$ என்பன, இரண்டு உயரங்களாகவும் $v_1, v_2$ என்பன இரண்டு திரவங்களின் புறப்பரப்பு இழுவிசைகளாகவும் $\rho_1, \rho_2$ என்பன அவைகளின் அடர்த்தியாகவும் கொண்டால்,

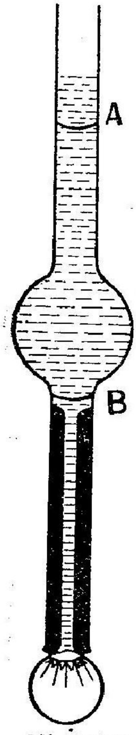
$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{h_1\rho_1}{h_2\rho_2}$$ ஆகிறது.

இந்தச் சமன்பாட்டில் $v_1$ தெரிந்தால் $v_2$ வைக் கணக்கிடலாம்.

**துளி எடை முறை** (Drop Weight Method)

நுண் துளைக் கண்ணாடிக் குழாயின் வழியாக ஒரு திரவத்தை மெதுவாக இறங்கவிட்டால் அடியில் திரவத் துளியின் பருமன் பெருத்துக்கொண்டே வந்து பிறகு கீழே விழும். குழாயின் ஆரம் 'r' என்றால், திரவத் துளியைக் கீழே விழாமல் நிறுத்தும் உச்ச நிலை புறப்பரப்பு இழு விசையினளவு $= v.\ 2\pi r = W$. இந்தச் சமன்பாட்டில் W என்பது ஒருதிரவத்

துளியின் எடையாகும். இதற்குப் பயன்படும் சாதனம் ஸ்டாலக்மா மீட்டர் (stalagma meter) எனப்படும். ஒரு கண்ணாடிக்குமிழில் நுண் துளைக் குழாய் பொருத்தப்பட்டிருக்கும் (படம் 26). முதலில் A என்னும் குறிவரை திரவத்தை உள்ளிழுக்க வேண்டும். பிறகு சுமார் 20 திரவத் துளிகளை எடை தெரிந்த கிண்ணத்தில் பிடித்து மீண்டும் எடை கண்டால் ஒரு துளியின் எடையைக் கணக்கிடலாம்.



படம்-26

திரவத் துளியின் எடையைக் காணாமல், அவைகளின் எண்ணிக்கையிலிருந்தே திரவத்தின் புறப்பரப்பு இழுவிசையைக் கணக்கிடலாம். நாம் ஓர் எண்ணெயின் புறப்பரப்பு இழுவிசையை அளக்க வேண்டுமென்று வைத்துக்கொள்வோம். முதலில் தண்ணீரை 'A' குறி வரை மேலே இழுத்து நீர் மட்டம் 'B' என்னும் புள்ளிக்கு வரும் வரை எத்தனை நீர்த்துளிகள் விழுகின்றன என்று காணவேண்டும். பிறகு அதே விதமாக அதே பருமன் எண்ணெயிலிருந்து எத்தனை எண்ணெய்த் துளிகள் விழுகின்றன என்று காணவேண்டும். இரண்டு திரவங்களின் பருமனும் ஒன்றாயிருப்பினும் $n_1$, $n_2$ ஆகிய இரண்டும் தண்ணீர்த் துளிகள் எண்ணெய்த் துளிகள் இவைகளின் எண்ணிக்கையைக் குறிக்கின்றன. ஆகையால், $v \cdot 2\pi r = W = v \rho g$. இந்தச் சமன்பாட்டில் v என்பது ஒரு துளியின் பருமனையும், $\rho$ திரவத்தின் அடர்த்தியையும், g புவிசர்ப்பு ஆற்றலையும் குறிக்கின்றன. திரவத்தின் பருமனை 'V' என்று குறித்தால்,

$$v_1 \cdot 2\pi r = \frac{V \rho_1 g}{n_1}$$

$v_2 \cdot 2\pi r = \frac{V \rho_2 g}{n_2}$ என்ற சமன்பாடுகள் கிடைக்கின்றன.

ஒன்றை மற்றொன்றால் வகுத்தால்,

$\frac{v_1}{v_2} = \frac{n_2}{n_1} \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2}$ ஆகும்.

ஆகையால், இரண்டு திரவங்களின் துளிகளின் எண்ணிக் கையை மட்டும் கணக்கெடுத்து அவைகளின் அடர்த்திகளும், ஒரு திரவத்தின் புறப்பரப்பு இழுவிசையும் தெரிந்திருந்தால், மற்றத் திரவத்தின் புறப்பரப்பு இழுவிசையைக் கணக்கிடலாம்.

**பாகுநிலை** (Viscosity)

பாகு நிலையை, பாய் பொருள்களான வாயுக்களிலும், திரவங் களிலும் ஒரு பகுதியை நோக்க மற்றொரு பகுதியின் இயக்கத் தடை என்று கூறலாம். திரவம் நகரும்போது ஓர் அடுக்கு மற்றோர் அடுக்குடன் உராய்வதனால் பாகுநிலை உண்டாகும் விளைவு என்று கொள்ளலாம். இதற்கும் மூலக்கூறுகளின் ஈர்ப்பு ஆற்றலுக்கும் எவ்விதத் தொடர்பும் கிடையாது. இதை மூலக் கூறுகள் ஒன்றோடொன்று உராய்வதால் ஏற்படும் இயக்கத் தடை என்றும் கொள்ளலாம்.

**வரையறை** : ஒரு செ.மீ. இணை தூரத்திலுள்ள பாய் பொருளின் அடுக்கை விட்டு ஒரு ச.செ.மீ. பரப்புள்ள மற்றோர் அடுக்கு விநாடிக்கு 1 செ.மீ. வேகத்தில் நகருவதற்கு வேண்டிய ஆற்றலைப் பாகுநிலைக் குணகம் (Viscosity Coefficient) எனலாம்.

ஒவ்வொரு பாய்பொருளுக்கும் தனித் தனிப் பாகுநிலைக் குணகம் உண்டு. இதை '$\eta$' என்னும் குறியால் காட்டலாம். வெப்ப நிலையைக் கூட்டினால் வாயுக்களின் பாகுநிலைக் குணகங்கள் கூடுகின்றன; திரவங்களின் பாகு நிலைக் குணகங்கள் குறைகின்றன.

பாய்ஸ்ஸல் (Poiseuille), ஸ்டோக்ஸ்(Stokes) ஆகிய இருவரும் இரண்டு சமன்பாடுகளை, பாகுநிலைக் குணகத்தை உட்படுத்திக் கண்டுபிடித்திருக்கிறார்கள். இவற்றில் பாய்ஸ்ஸல் சமன் பாடாவது,

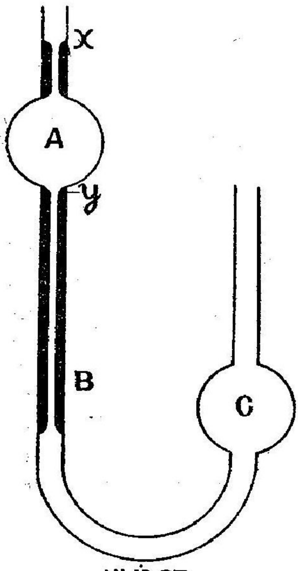
$$\eta = \frac{\pi P r^4 t}{8LV}$$

இங்கு '$\eta$' என்பது திரவத்தின் பாகுநிலைக் குணகத்தையும், V என்பது, 't'விநாடிகளில் 'r' என்ற ஆரத்தையும், 'L' என்ற நீளத்தையும் உடைய நுண் குழாயின் வழியே வெளிவரும் திரவத்தின் பருமனளவையும் குறிக்கும். P என்பது திரவம் நகருவதற்காக அதன் மேல் தாக்கும் அழுத்தமாகும்.

பாகுநிலைக் குணகத்தை நேர் முறையில் மேற் சொன்ன சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்திக் கணக்கிடலாம். சாதாரணமாக

ஆய்வுக்கூடங்களில் பாகுநிலைக் குணக அளவு மானியைப் (Viscometer) பயன்படுத்தித் திரவங்களின் பாகுநிலையை ஒப்பிடு கிறார்கள். இந்தச் சாதனத்தைப் படம் 27 காட்டுகிறது.

ஒரு குறிப்பிட்ட பருமனளவு திரவத்தை முதலில் 'C' என்னும் குமிழில் எடுத்துக்கொண்டு அதை 'A' என்னும் குமிழுக்கு உறிஞ்ச வேண்டும். பிறகு மேல் மட்டம் 'x' என்னும் புள்ளியிலிருந்து 'y' என்னும் புள்ளிக்கு வரும் வரை B என்னும் நுண் குழாய் வழியே திரவம் பாய்ந்து வந்து செல்வதற்கு வேண்டிய நேரமான 't' விநாடிகளைக் கணக்கிட வேண்டும். பிறகு அதே பருமனுள்ளதும், பாகு நிலைக் குணகம் தெரிந்ததுமான மற்றொரு திரவம் பாய்ந்து செல்வதற்கு வேண்டிய நேரத்தைக் காண வேண்டும். மேலே கண்ட சமன்பாட்டைப் பொறுத்தவரை, ஒரே பாகுநிலைக் குணகங்கள் அளவுமானியைப் பயன் படுத்தியதால், இரண்டு முறைகளி லும், 'r' L, V என்பன சமமாகின்றன. ஆனால், P என்ற அழுத்தமானது திரவ மட்டத்தின் உயரத்தையும் அதன் அடர்த்தியையும் பொறுத்தது. இதில் முதலாவது இரண்டு முறைகளுக்கும் சமமாகும். ஆகையால், $\eta_1$, $\eta_2$ என்பன இரண்டு திரவங்களின் பாகு நிலைக் குணகங்களாகவும், $P_1$,$P_2$ அவை களின் அடர்த்திகளாகவும், $t_1$, $t_2$ அவைகள் பாய்ந்து செல்லும் நேரங்களாகவுமிருந்தால், மேற்சொன்ன சமன்பாட்டின்படி,



படம்-27

$$\eta_1 = \frac{\pi h P_1 g r^4 t_1}{8LV} \quad \eta_2 = \frac{\pi h P_2 g r^4 t_2}{8LV}$$

ஒன்றை மற்றொன்றால் வகுத்தால்,

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{P_1 t_1}{P_2 t_2}$$ என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

இதில் ஒரு திரவத்தின் பாகுநிலைக் குணகம், அடர்த்தி பாய்ந்தோடும் நேரம், மற்றத் திரவத்தின் அடர்த்தி, பாய்ந் தோடும் நேரம் இவைகள் நமக்குத் தெரிந்தால், மற்றத் திரவத் தின் பாகுநிலைக் குணகத்தைக் கணக்கிடலாம்.

# 5. கரைசல்கள்

## (Solutions)

ஒன்றுக்கொன்று வினை புரியாத பல பொருள்களை ஒன்று சேர்த்தால், மூன்று வகையான கலவைகள் கிடைக்கின்றன. அவையாவன: (1) சர்க்கரையும் உப்பும் கலந்த கரடு முரடான கலவை, (2) களிமண் துகள்கள் கூழ் நிலையில் (colloid) பரவி நிற்கும் நீர், (3) சர்க்கரையை நீரில் கரைத்தால் கிடைக்கும் மெய்யான கரைசல். கரடு முரடான கலவையில் துகள்களை நுண்ணோக்கி (Microscope) மூலம் காணலாம். மற்றும் பொறியினுதவி கொண்டு இருபொருள்களையும் பிரித்தெடுக்கலாம். கூழ் நிலையிலுள்ள கரைசலில் துகள்கள் நுண்ணியதாக இருப்பதால் அவைகளை எளிதில் காண முடியாது. ஆயினும் அந்நிலை சமச்சீரற்ற தன்மை (heterogeneous) உடையதுதான். மெய்யான கரைசலில் எல்லாப் பாகங்களும் ஒரே விதமாக இருக்கின்றன. ஆகையால், அது சமச்சீருள்ள தன்மை நிலையை (homogeneous) உடையது.

சாதாரணமாக எந்தப் பொருள் கரைகின்றதோ அதைக் கரைபொருள் என்றும், எந்தப் பொருளில் கரைகின்றதோ அதைக் கரைப்பான் என்றும் சொல்லுகிறோம். திடப்பொருள் திரவத்தில் கரையும்போது இந்தத் தொடர்கள் எவ்வித ஐயத்துக்குமிடமில்லாமல் பொருந்துகின்றன. ஆனால், ஒரு திரவம் மற்றொரு திரவத்துடன் எல்லா விகிதங்களிலும் கலக்கும்போது எதைக் கரைபொருள் என்று கொள்வது, எதைக் கரைப்பான் என்று கொள்வது ? இரு பொருள்களில் எது அதிகமாக இருக்கின்றதோ அதைக் கரைப்பானென்றும் மற்றதைக் கரைபொருள் என்றும் கொள்வது மரபு.

குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில் எவ்வளவு கரைபொருள் கரைய முடியுமோ அவ்வளவையும் கொண்ட கரைசலுக்குத் தெவிட்டிய

கரைசல் என்று பெயர். எந்தக் கரைசலில் இந்த அளவை விடக் குறைவான அளவு கரைபொருள் கரைந்துள்ளதோ அதைக் குறைத் தெவிட்டிய கரைசல் (unsaturated solution) என்றும், இந்த அளவுக்கு மேல் கரைபொருள் கரைந்திருந்தால் அதை மிகத் தெவிட்டிய கரைசல் என்றும் கொள்ளலாம். மிகத் தெவிட்டிய கரைசலைக் கரைபொருள் மிகுந்து நிற்காத நிலையில் தான் காணமுடியும். அது நிலையற்ற தன்மையுடையது. இவ்வகைக் கரைசல்களைக் கிண்டிவிட்டால் அதிகமாகக் கரைந்திருக்கும் கரைபொருள் வெளியாகும். அல்லது இன்னும் கொஞ்சம் கரைபொருளை அத்துடன் சேர்த்தால், உடனே அதிகமாகக் கரைந்திருக்கும் அவ்வளவு கரைபொருளும் வெளியாக, தெவிட்டிய கரைசல் கிடைக்கும். கொஞ்சம் கரைபொருளைக் கரைசலில் சேர்த்தால் அக் கரைசலின் தன்மையைக் கண்டறியலாம். கரைபொருள் கரைந்தால் தெவிட்டாத கரைசலென்றும், தனித்து நின்றால், தெவிட்டிய கரைசலென்றும், மேலும் கரைபொருள் கரைசலிலிருந்து படிந்தால் மிகத் தெவிட்டிய கரைசலென்றும் கண்டறியலாம்.

**கரைதிறனைப் பாதிக்கும் காரணங்கள்** (Factors affecting solubility)

கரைபொருளின் தன்மை, கரைப்பானின் தன்மை, வெப்பநிலை, அழுத்த நிலை, இவைகளைப் பொறுத்து ஒரு பொருள் மற்றொரு பொருளில் கரையும். பொதுவாக வாயுக்களல்லாத பொருள்களின் கரைதிறனை அழுத்தநிலை பாதிப்பதில்லை. ஆனால், வெப்பநிலை கரைதிறனை மிகவும் பாதிக்கிறது. வெப்பநிலையை ஒட்டி ஒரு பொருளின் கரைதிறன் ஏறுவதும் இறங்குவதும் அக் கரைசலின் வெப்பத்தைப் (heat of solution) பொறுத்துக் கரைபொருள் கரைப்பானில் கரையும் பொழுது வெப்பம் வெளிப்பட்டால், அப்பொருளின் கரைதிறன் வெப்பநிலை ஏறும்பொழுது குறையும் அல்லது வெப்பநிலை குறையும்பொழுது ஏறும். மாறாக, ஒரு கரைபொருள் கரைப்பானில் கரையும் பொழுது வெப்பம் உட்கொள்ளப்பட்டால், அப் பொருளின் கரைதிறன் வெப்பநிலையுடன் ஏறும். அதே போல் அத்துடன் இறங்கும். பொதுவாக ஒத்த வேதிப் பண்புகள் உடைய பொருள்கள் ஒவ்வாத வேதிப் பண்புகள் கொண்ட பொருள்களை விட ஒன்றில் அதிகமாகக் கரையும். ஒத்த வேதிப் பண்புகளுள்ள இரு பொருள்களைக் கலக்கும்போது அவைகள் ஒன்றையொன்று சகித்துக்கொள்ளும் தன்மையுடையனவாக இருப்பதால் ஒன்று மற்றொன்றில் எளிதில் கரையும். ஆனால், ஒவ்வாத

வேதிப் பண்புகளையுடைய இரு பொருள்களைக் கலக்கும்போது அவைகள் ஒன்றை மற்றொன்று சகித்துக்கொள்ளாதாகையால், ஒன்று மற்றொன்றில் கரையும் வாய்ப்பு வெகுவாகக் குறைகிறது. இந்த முடிவான இரு எல்லைகளுக்கிடையில் பலதரப்பட்ட ஒற்றுமைகள் பொருள்களுக்குண்டாகையால், பொருள்கள் மற்ற பொருள்களில் பல விகிதங்களில் கரைந்து ஏராளமான கரைசல்களைக் கொடுக்கின்றன.

மேலே சொல்லப்பட்ட விவரங்களை திரவங்கள் ஒன்றோடொன்று கலக்கும்போது காணலாம். ஈதைல் சாராயமும் நீரும் ஒத்த வேதிப் பண்புகளுடைய திரவங்களாதலால், அவைகள் ஒன்றோடொன்று எல்லா விகிதங்களிலும் கலக்கின்றன. இவைகள் முற்றிலும் கலக்கக்கூடிய பொருள்கள் எனப்படும். நீரும் பாதரசமும் ஒவ்வாத வேதிப் பண்புகளுடைய திரவங்களாதலால், அவைகள் ஒன்றில் மற்றொன்று சிறிதும் கரைவதில்லை. இவைகள் முற்றிலும் கரையாப் பொருள்கள் எனப்படும். இவ்விரண்டு வகை எல்லைகளுக்குள் ஈதரும் நீரும் போன்ற திரவ ஜோடிகள் ஒன்றில் மற்றொன்று ஒரு வரம்புக்குட்பட்டுக் கரைகிறது. ஆகவே, ஈதர் நீரில் ஓரளவு கரைந்து நீரில் ஈதர் என்னும் தெவிட்டிய கரைசலையும், நீர் ஈதரில் ஓரளவு கரைந்து ஈதரில் நீர் என்னும் தெவிட்டிய கரைசலையும் கொடுக்கின்றன. ஆகையால், இரண்டில் ஒரு திரவத்தின் விகிதம் மிக அதிகமாக இருப்பின், முற்றிலும் கலக்கும் கரைசலை அடையலாம். இரு திரவங்களின் விகிதம் இத் தெவிட்டிய எல்லைக்கு அப்பாற்பட்ட நிலையிலிருப்பின் இரண்டு கரைசலடுக்குகள் உண்டாகின்றன. ஒன்று ஈதரில் நீர்க் கரைசல், மற்றொன்று நீரில் ஈதர் கரைசலாகும். இவ்வித திரவ ஜோடி அரைகுறையான கரை பொருள்கள் எனப்படும்.

## கரைசலின் வகைகள் (Types of Solutions)

பல அங்கங்களுடைய கரைசல்களை அடைய முடியுமென்றாலும் இரண்டு பொருள்களையுடைய கரைசல்களையே இங்கு கவனிப்போம். பொருள்கள் திட நிலை, திரவம், வாயு ஆகிய எல்லாமே, கரைபொருளாகவும் கரைப்பானுகவும் இருக்கமுடியுமாகையால், ஒன்பது வகைக் கரைசல்களை எதிர்பார்க்கலாம்.

**அவையாவன :** (1) வாயுவில் வாயுக் கரைசல்

(2) வாயுவில் திரவம் கரைசல்

(3) வாயுவில் திடப் பொருள் கரைசல்

(4) திடப் பொருளில் வாயுக் கரைசல்

(5) திடப் பொருளில் திரவம் கரைசல்

(6) திடப் பொருளில் திடப் பொருள் கரைசல்

(7) திரவத்தில் வாயுக் கரைசல்

(8) திரவத்தில் திரவம் கரைசல்

(9) திரவத்தில் திடப் பொருள் கரைசல்

இவ்வொன்பது வகைகளில் கடைசி மூன்றும் நமக்குப் பழக்கப்பட்டவை. மற்றவைகளைப் பற்றி முதலில் கவனிப்போம்.

எல்லா வாயுக்களும் எல்லா விகிதத்திலும் கலக்கின்றன. திரவம் ஆவியாக மாறும்போதும், திடப் பொருள் ஆவியாக மாறும் போதும் இவைகள் வாயுவில் கரைந்து நிற்பதாகக் கொள்ளலாம். முதலில் திரவமோ அல்லது திடப் பொருளோ ஆவியாக மாறி பிறகு ஆவியும் வாயுவும் கலந்து கரைசலைக் கொடுக்கின்றன. வாயுக்களும் திரவங்களும் திடப் பொருளில் கரைந்து சமச்சீரான தன்மையுள்ள கரைசல்களைக் கொடுக்கின்றன. ஹைட்ரஜன் வாயு பெல்லேடியத்தில் கரைகிறது. திரவ நிலையிலுள்ள பென்ஸீனில் திட நிலையிலுள்ள அயோடின் கரைகிறது. இவ்விரு கரைசல்களும் திட நிலையிலிருக்கின்றன.

இரு திடப் பொருள்கள் ஒன்றிலொன்று கரையும்பொழுது கிடைக்கும் கரைசல்கள், பொருள்களின் தன்மைகளைப் பொறுத்தும், வெப்ப நிலையைப் பொறுத்தும் முற்றிலும் கலக்கும் கரைசல்களாக அல்லது அரை குறையாகக் கலக்கும் கரைசல்களாக இருக்கும். பொட்டாசிய, அமோனிய சல்ஃபேட்டு உப்புகளும், செம்பு, அய சல்ஃபேட்டு உப்புகளும், பொட்டாசிய அமோனிய ஆலங்களும், உப்பு வகைகளில் திட நிலைக் கரைசல்களைக் கொடுப்பவை. அதேபோல் பல உலோக ஜோடிகளும் திட நிலைக் கரைசல்களைக் கொடுக்கின்றன. தங்கமும், பிளாட்டினமும், வெள்ளியும், பெல்லேடியமும், தாமிரமும், நிக்கலும் இதற்கு உதாரணங்கள்.

**திரவங்களில் வாயுக்கள் கரைதிறன்** (Solubility of Gases in Liquids)

வாயுக்கள் திரவங்களில் கரைந்து மெய்யான கரைசல்களைக் கொடுக்கின்றன. கரை திறனின் அளவு, வாயுவின் தன்மை

யையும், கரைப்பானுன திரவத்தின் தன்மையையும், அழுத்த நிலையையும், வெப்ப நிலையையும் பொறுத்திருக்கும். ஹைட்ரஜன், நைட்ரஜன், ஹீலியம் போன்ற வாயுக்கள் நீரில் மிகக் குறைந்த அளவிலும், ஹைட்ரஜன் குளோரைடு, அமோனியா போன்ற வாயுக்கள் மிக அதிகமான அளவிலும் கரைகின்றன. ஹைட்ரஜன் குளோரைடு, அம்மோனியா ஆகிய வாயுக்கள் நீருடன் வேதிமுறையில் கூடி ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம், அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடு ஆகிய சேர்மங்களைக் கொடுப்பதனுல் இவ் வாயுக்கள் நீரில் மிதமிஞ்சிக் கரைகின்றன. கரை பொருளுக்கும் கரைப்பானுக்கும் வேதி ஒற்றுமையிருந்தால், கரைதிறன் கூடுகிறது. ஹைட்ரோ கார்பன் ஆவி மாற்ற ஹைட்ரோ கார்பன் திரவத்திலும் அல்லது அங்ககக் கரைப்பான்களிலும் நீரில் கரைவதைவிட அதிகமாகக் கரையும்.

வாயுவின் அழுத்தம் திரவத்தில் கரையும் பொழுது எவ்வாறு பாதிக்கப்படுகின்றது என்பதை ஹென்றி என்னும் விஞ்ஞானி வெளியிட்டார். ஹென்றி விதியைக் கீழ்க் கண்டவாறு சொல்லலாம் :

கரைசலுடன் இயக்கம் சார்ந்த சமநிலையிலிருக்கும் வாயுவின் அழுத்தமும், குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையிலும் குறிப்பிட்ட பருமனளவுள்ள திரவத்திலும் கரையும் அதே வாயுவின் பொருண்மையும் நேர் விகித சமமாக இருக்கும். கணித முறையில் காட்டினுல்,

$$m = kP$$

இங்கு 'm' என்பது வாயுவின் பொருண்மையையும், P என்பது வாயுவின் அழுத்தத்தையும், k என்பது ஒரு மாறிலியையும் குறிக்கின்றன.

மிதமிஞ்சிக் கரையாத வாயுக்கள், வெப்ப நிலை மிகக் குறையாத நிலையிலும் அழுத்தம் மிக அதிகமில்லாத நிலையிலும் ஹென்றி விதிக்கு உட்படுகின்றன. வாயுவுக்கும் கரைப்பானுக்குமிடையே வேதியல் கூட்டு ஏற்படினும் ஹென்றி விதி பொருந்தாது.

ஹென்றி விதியைக் கணித முறையில் வேறொரு வகையாகக் காட்டலாம். வாயு விதிகளின் படியும், அவொகாட்ரோ விதியின்படியும் வாயுவின் பொருண்மை, அதன் பருமனுக்கும் அழுத்தத்திற்கும் நேர் விகித சமமாக இருக்கும்.

ஆகையால், $m \propto PV$ அல்லது $m = k' PV$ இங்கு $k'$ என்பது ஒரு மாறிலி. m இன் மதிப்பை முதல் சமன்பாட்டில் புகுத்தினால் $k' PV = kP$ அல்லது $V = k'/k = k'$ (ஒரு மாறிலி).

ஆகையால், எல்லா அழுத்தங்களிலும் ஒரு குறிப்பிட்ட பருமனளவு திரவத்தில் கரையும் வாயுவின் பருமன் ஒரே அளவாயிருக்கும்.

மூன்றுவது வகையில் ஹென்றி விதியை எழுதலாம்.

கரைசலில் வாயுவின் பொருண்மை, திரவத்தில் அதன் அடர்வு (concentration) ஆகியவையும் நேர்விகித சமமாக இருக்கும். மற்றும் வாயுவின் அழுத்தம், அதன் அடர்வு ஒரு லிட்டர் வாயுவில் எத்தனை கிராம் மூலக் கூறுகள் உள்ளன என்று குறித்தால், இவ்விரண்டும் நேர் விகித சமமாக இருக்கும்.

ஆகையால்,

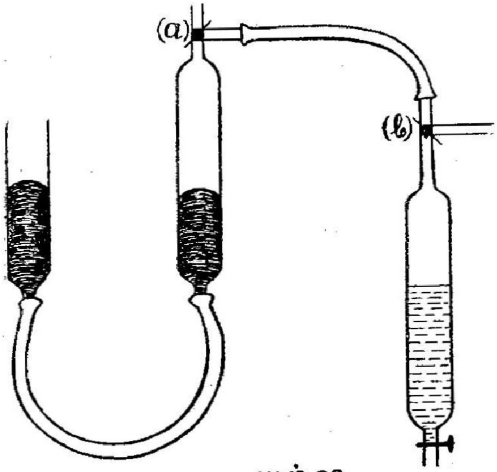
$$\frac{m}{P} = \frac{\text{திரவத்தில் வாயுவின் அடர்வு}}{\text{வாயு நிலையில் வாயுவின் அடர்வு}} = \text{மாறிலி.}$$

வெப்ப நிலையைக் கூட்டினுல் வாயுக்களின் கரைதிறன் குறைகிறது. ஆகையால், நீரில் கரைந்த வாயுக்களைக் கரைசலின் வெப்பத்தைக் கூட்டி வெளியாக்கிவிடலாம். ஆனுல், இப்படி எப்பொழுதும் செய்ய முடியாது. நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தைக் காய்ச்சினுல் அடர்ந்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம் உண்டாகிறது.

**$O_2$, $N_2$, $CO_2$ போன்ற வெகு சுருக்கமாகவும், மிதமாகவும் நீரில் கரையும் வாயுக்களின் கரைதிறனை அளத்தல்**

படத்தில் (படம் 28) காட்டியபடி சாதனத்தில் ஹெம்ப்பல் ப்யூரட்டுடன் ஒரு பிப்பெட் உலோகக் குழாயின் வழியாகப் பொருத்தப்பட்டிருக்கிறது. முதலில் அளக்கும் குழாயில் பாதரசத்தை நிரப்ப வேண்டும். பிறகு பிப்பெட்டின் நுனியை கரைப்பானுன திரவத்தில் வைத்துச் சமப்படுத்தும் குழாயைக் கீழே இறக்கிப் பிப்பெட்டைத் திரவத்தால் நிரப்பவேண்டும். அளக்கும் குழாயின் நுனியை கரைதிறன் காணவேண்டிய வாயுவுடன் பொருத்தி a, b என்ற மூவழி அடைப்பான்களைத் திருகி உலோகக் குழாயில் வாயுவை நிரப்ப வேண்டும். இப்பொழுது சமப்படுத்தும் குழாயைக் கீழிறக்கினுல் வாயு அளக்கும் குழாயினுள் புகும். அதன் பருமனை நேரிடையாக அளக்கலாம். பிறகு

அளக்கும் குழாயையும் பிப்பெட்டையும் இணைத்து, பிப்பெட்டிலிருந்து சிறிது நீரை வெளியாக்கினால் வாயு பிப்பெட்டிற்குள் புகும். பிப்பெட்டை அடைப்பானால் மூடித் தனியே எடுத்து



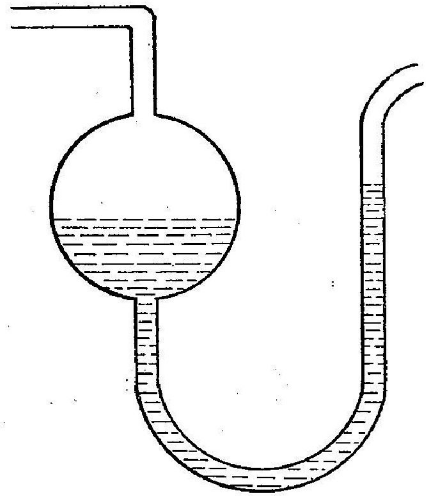

படம்-28

நன்றாகக் குலுக்கி, பிறகு அதனிடத்தில் பொருத்தி, அடைப்பான்களைத் திருகி, பிப்பெட்டுக்கும் அளக்கும் குழாய்க்கும் தொடர்பு கொள்ள வேண்டும். சமப்படுத்தும் குழாயிலுள்ள பாதரச மட்டத்தைச் சீர்படுத்தி கரைந்த வாயுவின் பருமனைக் காணலாம். கரைப்பானின் பருமனும் கரைபொருளின் பருமனும் தெரிவதால், கரைதிறனைக் கணக்கிடலாம். (வாயுவின் பருமனை தி. வெ. அ. அளவுக்கு மாற்றிக்கொள்ள வேண்டும்.)

## HCl, $NH_3$ போன்ற மிகவும் கரையும் வாயுக்களின் கரைதிறனை அளத்தல்

30 முதல் 50 க. செ. மீ. பருமனுள்ள கண்ணாடிக் குமிழின் மேலும் கீழும் படத்தில் காட்டியபடி (படம் 29) இரண்டு வளைந்த குழாய்களைப் பொருத்தி அதன் எடையைக் காண வேண்டும். பிறகு குமிழில் பாதி அளவுக்கு நீரை நிரப்பி வாயுவை அதனுள் செலுத்தி, தெவிட்டிய கரைசல் கிடைக்கும் வரை காத்திருக்க வேண்டும். குழாய்களின் இரு முனைகளையும் தீயில் காட்டி மூடிவிட்டுக் கரைசலுடன் குழாயினெடையைக் கணக்கிட வேண்டும். இரண்டு எடைகளுக்குமுள்ள வித்தியாசம் தெவிட்டிய கரைசலின் எடையைக் கொடுக்கும். பிறகு, தெரிந்த அளவு அமிலம் அல்லது காரக் கரைசலில் குமிழை அமுக்கி

வாயை உடைத்துவிட்டு கரைசல்களுக்குள் வேதி மாற்றம் முடிந்த பிறகு, அதிகமான காரமோ அல்லது அமிலமோ, மிகுந்திருப்பதைக் கணக்கிட்டால், எவ்வளவு எடை வாயு



படம்-29

முதலில் நீரில் கரைந்திருந்தது என்று கணக்கிடலாம். வாயுவின் அடர்த்தி, திரவத்தின் அடர்த்தி ஆகியவை நமக்குத் தெரியுமாகையால், வாயுவின் கரைதிறனை எளிதில் கணக்கிடலாம்.

**புன்சன் (வாயுக்களின்) கரைதிறனலகு** (Bunsen's absorption Coefficient)

வாயுக்களின் கரைதிறனைக் குறிக்கும் அலகு எல்லோராலும் ஒத்துக்கொள்ளப்பட்டதாக இல்லை. வாயுவின் கரைதிறன் அதன் எடையைக் கணக்கெடுக்காமல் அதன் பருமனைக் கணக்கெடுப்பதால், புன்சன் என்பவரால் வெளியிடப்பட்ட முறையே அடிக்கடி பயன்படுத்தப்படுகிறது.

**வரையறை:** வெளியிலுள்ள வெப்ப நிலையில் ஓர் அலகு பருமன் திரவத்தில், 0°C வெப்ப நிலைக்கும், ஒரு வாயு மண்டல அழுத்தநிலைக்கும் சுருக்கப்பட்ட பருமனளவு வாயு எவ்வளவு கரைகின்றதோ அந்தப் பருமனுக்கு புன்சன் கரைதிறனலகு என்று பெயர்.

## திரவத்தில் திரவக் கரைசல்கள்

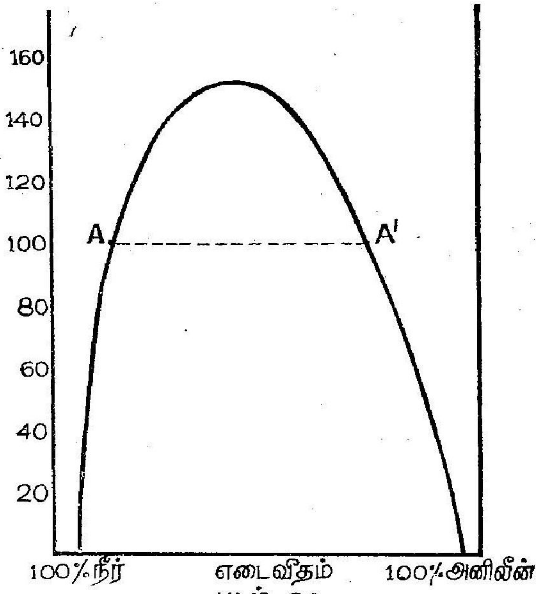
இவைகளை மூன்று வகையான திரவ சோடிகளாகப் பிரிக்கலாம். அவையாவன: (1) முற்றிலும் கலக்கும் திரவங்கள் (2) அரைகுறையாகக் கலக்கும் திரவங்கள், (3) முற்றிலும் கலக்காத திரவங்கள். இவற்றில் முதல் வகையைப் பொருள்கள் நிலைமை விதி (Phase Rule) அத்தியாயத்தில் விவரமாகக் காணலாம். மற்ற இரண்டு வகைகளையும் ஒன்றன் பின் ஒன்ருகப் பார்ப்போம்.

### அரைகுறையாகக் கலக்கும் திரவ சோடிகளின் கரை திறன்கள் மேல் வரம்பு வெப்பக் கரைசல் வகை (Upper critical solution temperature type)

சிறிது அனிலீனை நீரில் விட்டுக் கலக்கினுல், அனிலீன் நீரில் கரைந்து சமச்சீருள்ள கரைசலுண்டாகும். ஆனுல், அதிகமான அளவு அனிலீனை விட்டோமானுல் இரண்டு திரவக் கரைசலடுக்குகள் உண்டாகும். கீழேயுள்ள அடுக்கில் சிறிது நீர் அனிலீனில் கரைந்தும் மேலடுக்கிலுள்ள கரைசலில் சிறிது அனிலீன் நீரில் கரைந்தும் காணப்படும். மேலும் அனிலீனை விட்டோமானுல், அனிலீன் கரைந்த நீரான மேலடுக்கு சிறிது சிறிதாகக் குறைந்து மறைந்துவிடும். சமச்சீருள்ள அனிலீனில் நீர்க் கரைசல் நிற்கும். இச் சோதனையைக் குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில் செய்தோமானுல், இரண்டு அடுக்குகள் உள்ள வரை அவைகளின் அமைப்பு (Composition) மாருமலிருக்கும். சிறிது அனிலீனையோ அல்லது நீரையோ சேர்த்தால் அவைகளின் பருமன் அதிகமாவதைத் தவிர இரண்டு அடுக்குகளின் அமைப்புகளும் மாறுவதில்லை. அனிலீனையாவது நீரையாவது அதிகமாகச் சேர்த்துக் கொண்டே போனுல் ஓர் அடுக்கு மறைந்துவிடும்; மற்ருேர் அடுக்குதான் மிஞ்சும். இதே போல வெப்ப நிலையைக் கூட்டிக்கொண்டே போனுல் 168°C வெப்ப நிலையில் இரண்டு அடுக்குகளும் ஒன்ருகி அதற்கு மேல் இரண்டு திரவங்களும் எல்லா விகிதங்களிலும் கலக்கும்.

நீரும் அனிலீனும் ஒன்றில் ஒன்று கலக்கும் கரைதிறனைப் பல வெப்பநிலைகளில் படம் (30) காட்டுகிறது. படத்தில் 100°C வெப்பநிலையில் A என்னும் புள்ளி, நீரில் அனிலீன் கரைசலின் அடர்வையும், A′ என்னும் புள்ளி அனிலீனில் நீர் கரைசலின் அடர்வையும் காட்டுகின்றன. இரண்டு கரைசல்களும்

அவ் வெப்ப நிலையில் இரண்டு அடுக்குகளாக இருக்கின்றன. இவ்விரண்டு புள்ளிகளுக்கிடையேயுள்ள திரவக் கலவைகளெல்லாம் A,A′ என்ற புள்ளிகள் காட்டும் அடர்வுடைய கரைசல்



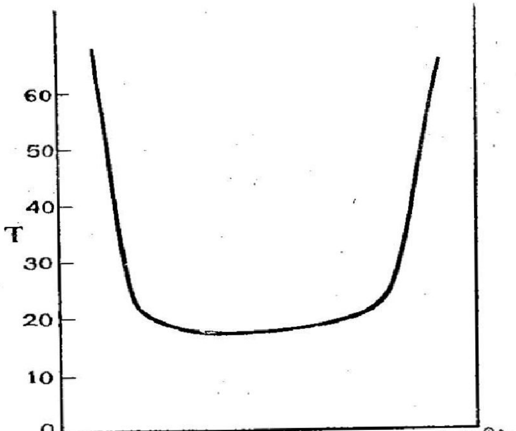

படம்-30

களாகவே இருக்கின்றன. 100°C வெப்ப நிலையில் திரவங்களின் அடர்வுகள் இதற்கு அப்பாற்பட்டால் இரண்டு திரவங்களும் முற்றிலும் கலக்கும் நிலையை அடைகின்றன. அதாவது, A என்னும் புள்ளிக்கும் தூய நீருக்குமிடையிலுள்ள எல்லாத் திரவ அடர்வுகளிலும் இரு திரவங்களும் முற்றிலும் கலக்கின்றன. அதே போல் A′ என்ற புள்ளிக்கும் தூய அனிலீனுக்குமிடையேயுள்ள எல்லா திரவ அடர்வுகளிலும் இரண்டு திரவங்களும் முற்றிலும் கலக்கின்றன. இதே விளக்கம் மற்ற வெப்ப நிலைகளுக்கும் பொருந்துமாகையால், குவிமாட வடிவமுள்ள (dome shaped) பரப்பு இரண்டு திரவக் கரைசலடுக்குகள் இயங்கும் அடர்வு நிலைகளையும் காட்டுகின்றது. குவிமாடப் பரப்பின் வெளியில் ஒரே திரவ அடுக்கு இருக்கும். படத்தில் B என்னும் புள்ளி, இரு திரவங்களும் முதன் முதலில் முற்றிலும் கலக்கும் வெப்ப நிலையைக் குறிக்கிறது. இவ் வெப்ப நிலை, நிலை மாறுக் கரைசல் மேல் வெப்பநிலை அல்லது கான்சொல்யூட் மேல் வெப்ப நிலை (Upper critical solution temperature or upper consolute temperature) எனப்படும்.

**கீழ் வரம்பு வெப்பக் கரைசல் வகை (Minimum critical solution temperature type)**

ட்ரை ஈத்தைல் அமீன் (Tri ethyl amine), நீர் ஆகிய இரு திரவங்களும் ஒன்றோடொன்று கலக்கும் வெப்ப நிலைகளைப் படம் காட்டுகிறது.

18·5°C வெப்ப நிலையிலும் அதற்குக் கீழும் இரு திரவங்களும் எல்லாவிகிதங்களிலும் முற்றிலும் கலக்கின்றன. ஆனால், அதற்கு மேலுள்ள வெப்ப நிலைகளில் அரைகுறையாகக் கலக்கின்றன. படத்தில் காட்டியபடி (படம் 31) 30°C வெப்ப நிலையில் 5·6 சதவிகிதம் ட்ரை ஈத்தைல் அமீனும் மற்றவை நீரும் கலந்த கரைசலும், 4 சதவிகிதம் நீரும் மற்றவை ட்ரை ஈத்தைல் அமீனும் கலந்த கரைசலும் ஆகிய இரண்டு கரைசல்களும் சமநிலையிலிருக்கின்றன. இரண்டு திரவங்களும் முற்றிலும் கலக்கும் வெப்ப நிலைக்கு நிலை மாறு கரைசல் கீழ் வெப்ப நிலை



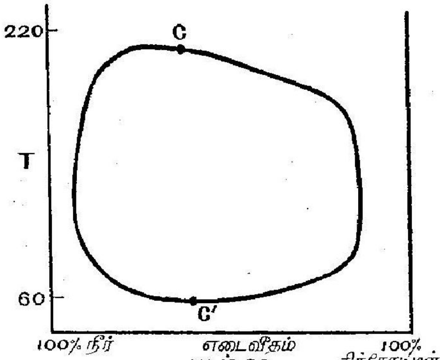

படம்-31

(Lower critical solution temperature or lower consolute temperature) அல்லது கான்சொல்யூட் கீழ் வெப்ப நிலை என்று பெயர்.

**மேல் வரம்பு, கீழ் வரம்பு வெப்பக் கரைசல் வகை**

நிக்கோட்டின் (nicotine), நீர் ஆகிய இரு திரவங்களும் மேல் வரம்பு, கீழ் வரம்பு ஆகிய இரு வெப்பநிலைக் கரைசல்களைக்

கொடுக்கின்றன என்பதைப் படத்தில் காணலாம் (படம்-32). படத்தில் வரையறுக்கப்பட்ட பரப்பில் இரு திரவங்களும் அரைகுறையாகக் கலந்து இரு கரைசல் அடுக்குகளையும், அதற்கு வெளியில் முற்றிலும் கலந்து ஒரே கரைசலையும் கொடுக்கின்றன. C என்ற புள்ளி மேல் வரம்பு வெப்ப நிலைக் கரைசல் நிலையான




படம்-32

208°C வெப்ப நிலையையும், C′ என்னும் புள்ளி கீழ் வரம்பு வெப்பக் கரைசல் நிலையான 60·8°C வெப்பநிலையையும் காட்டுகின்றன. C,C′ ஆகிய இரண்டு புள்ளிகளுக்கிணையான திரவ அடர்வு ஒரே அளவில் 34 சதவிகிதம் நிக்கோட்டினைக் கொண்டதாக இருக்கும்.

**முற்றிலும் கலக்காத திரவ ஜோடிகள் — நீராவியால் காய்ச்சி வடித்தல்** (Steam Distillation)

முற்றிலும் கலக்காத திரவங்கள் என்று எதையும் சொல்வது கடினமெனினும், பாதரசம்-நீர், கார்பன்டை சல்பைடு-நீர் போன்ற திரவ ஜோடிகள் ஒன்றிலொன்று கரைவது மிகக் குறைவாக இருப்பதால், அவைகளை முற்றிலும் கலக்காத திரவங்கள் எனக் கூறலாம். இவ்வகைத் திரவ ஜோடிகளில் ஒவ்வொரு திரவத்திற்கும் மற்ற திரவத்தைச் சாராத வகையில் ஆவியழுத்தம் உண்டு. மொத்த ஆவியழுத்தமானது இவ்விரு திரவங்களும் அவ் வெப்பநிலையில் தனித்திருக்கும் போது கொண்டிருக்கும் ஆவியழுத்தங்களின் கூட்டுத் தொகையாகும். ஆவியின் அமைப்பை (Composition) வாயுக்களின் விதிகளைக்கொண்டு கணக்கிடலாம். ஆவியிலுள்ள ஒவ்வொரு கூறின் (constituent) மோல் எண்ணும் அவற்றின் பகுதியழுத்தத்திற்கு நேர் விகித சமமாயிருக்கும். A,B என்னும் இரு திரவங்களின் பகுதி அழுத்தங்கள் முறையே $p°A$, $p°B$ என்றும் அவை

களின் மோல் எண்கள் முறையே n′A, n′B என்றும் கொண்டால் அதே வெப்பநிலையில் ஆவியின் மொத்த அழுத்தம் $P = p^\circ A + p^\circ B$. டால்டனின் பகுதியழுத்த விதியின்படி, ஆவியின் அமைப்பைக் கீழ்க்கண்டவாறு கொள்ளலாம் :

$$p^\circ A = \frac{n'_A}{n'_A + n'_B} \cdot P \;;\; p^\circ_B = \frac{n'_B}{n'_A + n'_B} \cdot P$$

ஆகையால், $$\frac{p^\circ A}{p^\circ B} = \frac{n'_A}{n'_B}$$

A,B ஆகிய இரு பொருள்களின் $w_A$, $w_B$ என்னும் எடை விகிதத்தில் ஆவியின் அமைப்பைக் காட்ட வேண்டுமானால், மோல் எண்களை அவைகளின் $M_A$, $M_B$ என்ற மூலக் கூறெடை எண்களால் முறையே பெருக்கவேண்டும்.

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{n'_A \cdot M_A}{n'_B \cdot M_B}$$

மேற்கண்ட சமன்பாட்டின்படி,

$$\frac{n'_A \cdot M_A}{n'_B \cdot M_B} = \frac{P^\circ_A \cdot M_A}{P^\circ_B \cdot M_B}$$ என்ற சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

முற்றிலும் கலக்காத ஒரு திரவ ஜோடியானது அவைகளின் மொத்த ஆவியழுத்தம் வாயு மண்டல அழுத்தத்திற்குச் சமமாக இருக்கும் பொழுது கொதிக்கும். அதாவது, காய்ச்சினால் தட்டுத்தடங்கலில்லாமல் வடியும். இரு திரவங்களின் தனித்தனி ஆவியழுத்தத்தின் கூட்டுத் தொகை, திரவக் கலவையின் ஆவியழுத்தமாயிருப்பதால், திரவக் கலவையின் கொதி நிலை இரண்டு திரவங்களின் தனித்தனி கொதி நிலையை விடக் குறைவாயிருக்கும். மற்றும் இரு திரவங்களின் அளவுக்கும், கலவையின் மொத்த ஆவியழுத்தத்திற்கும், தொடர்பு இல்லையாதலால், கொதிநிலையும் அதனால் ஆவியின் அமைப்பு, காய்ச்சி வடித்த திரவக் கலவையின் அமைப்பு ஆகியயவை இரண்டு திரவ அடுக்குகள் இருக்கும் வரை மாறாமலிருக்கும். உயர்ந்த கொதிநிலையுள்ளவைகளும், கொதி நிலைக்குச் சூடு செய்தால், சிதைந்துபோகும் தன்மையுடையவைகளுமான அனங்கத் திரவங்களைச் சுத்தி செய்ய முற்றிலும் கலக்காத திரவ ஜோடிகளைக் காய்ச்சி வடிக்கும் முறையை வியாபார முறைகளிலும், சோதனைச்சாலை முறைகளிலும்

அடிக்கடி பயன்படுத்துகிறார்கள். இரு திரவங்களில் ஒன்று அனேகமாக நீராக இருக்கும். இம்முறையைத்தான் நீராவியால் காய்ச்சி வடித்தல் என்று சொல்கிறோம். முற்றிலும் கலக்காத திரவமும் நீரும் உள்ள கலவையை நேரிடையாகவோ அல்லது நீராவியைச் செலுத்தியோ சூடு செய்வதால் வெளிவரும் ஆவியைக் குளிரவிட்டு இரண்டு அடுக்குகளாகப் பிரியும் திரவங்களைத் தனித்தனியே பிரித்தெடுக்கலாம். இந்த வகையில், உயர்ந்த கொதிநிலைகளைக் கொண்ட பல திரவங்களை நீரின் கொதிநிலையான 100°C-க்குள் காய்ச்சி வடிக்கலாம்.

முற்றிலும் கலக்காத இரு திரவங்களைக் காய்ச்சி வடிக்கும் முறையை ஒரு திரவத்தின் தோராயமான மூலக் கூறெடை எண்ணைக் கணக்கிடவும் பயன்படுத்தலாம். இரு திரவங்களின் ஆவியழுத்தங்களும், காய்ச்சி வடித்த திரவக் கலவையில் அவைகளின் எடை விகிதங்களும், ஒரு திரவத்தின் மூலக் கூறெடை எண்ணும் கண்டறிந்தால் மற்ற திரவத்தின் மூலக் கூறெடை எண்ணைக் கணக்கிடலாம்.

அனிலீனும் நீரும் போன்ற சிறு பகுதி கலக்கும் திரவ ஜோடிகளுக்கும் இம்முறையைப் பயன்படுத்தலாம். ஒரு திரவத்தை நல்ல முறையில் நீராவியுடன் காய்ச்சி வடிப்பதற்கு அது நீருடன் கலக்காததாகவும், உயர்ந்த மூலக் கூறெடை எண்ணுள்ளதாகவும், 100°C வெப்ப நிலையளவில் கணிசமான ஆவியழுத்தமுள்ளதாகவும் இருக்கவேண்டும்.

**மாதிரிக் கணக்கு**

நைட்ரோ பென்ஸீனின் மூலக் கூறெடை எண்ணைக் கீழ்க் கண்ட புள்ளி விவரங்களிலிருந்து கணக்கிடு. நைட்ரோ பென்ஸீன், நீர், ஆகிய இரு திரவக் கலவையை 731 மி.மீ. அழுத்தத்திலும், 98·2°C வெப்பநிலையிலும் காய்ச்சி வடித்த திரவக் கலவையில் இரு திரவங்களின் எடை விகிதம் 0·188 · 98 · 2°C வெப்ப நிலையில் நீராவியின் அழுத்தம் 711·5 மி.மீ.

முன் கண்ட சமன்பாட்டின்படி,

$$\frac{W_N}{W_W} = \frac{P^\circ_N \cdot M_N}{P^\circ_W \cdot M_W}$$

இங்கு $W_N$, $W_W$ என்பன இரு திரவங்களின் எடைகளையும், $P^\circ_N$, $P^\circ_W$ என்பன இரு திரவங்களின் ஆவியழுத்தங்களையும் $M_N$, $M_W$ என்பன அவைகளின் மூலக் கூறெடை எண்களையும் குறிக்கின்றன. $\frac{W_N}{W_W} = 0{\cdot}188$ என்று

கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது. $P = P^{\circ}_{N} + P^{\circ}_{W}.p = 731$, $P^{\circ}_{W} = 711{\cdot}5$. ஆகையால், $P^{\circ}_{N} = 731 - 711{\cdot}5 = 19{\cdot}5$. $M_W = 18$, $M_N = ?$

ஆகையால் $0{\cdot}188 = \dfrac{19.5 \times M_N}{711.5 \times 18}$ அல்லது $M_N =$

$\dfrac{711{\cdot}5 \times 18 \times 0{\cdot}188}{19{\cdot}5}$ அல்லது $M_N = 123{\cdot}5$. நைட்ரோ பென்ஸீன் மூலக் கூறெடை எண் $= 123{\cdot}5$.

## நேர்ன்ஸ்ட் பங்கீடு அல்லது பிரிவினை விதி

(Nernst Distribution Law or Partition Law)

முற்றிலும் கலக்காமலோ அல்லது சிறு பகுதி கலந்தோ உள்ள இரு திரவ அடுக்குகளுடன், இரண்டிலும் கரையும் மூன்றாவது பொருளைச் சேர்த்தால் அது இரு அடுக்குகளிலும் ஒரு குறிப்பிட்ட விகிதத்தில் பிரிந்து நிற்கும். மாறாத வெப்ப நிலையில், சம நிலை அடைந்தவுடன், இரு திரவ அடுக்கிலுமுள்ள மூன்றாவது பொருளின் அடர்வுகளின் (concentration) விகிதம், எடுத்துக்கொண்ட எடைக்குத் தொடர்பில்லாமல் ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு இருக்குமென்று சோதனை மூலம் கண்டறியப் பட்டது. மூன்றாவது பொருளின் அடர்வுகளை $C_1$, $C_2$ என்று கொண்டால்,

$$\frac{C_1}{C_2} = K \text{ (ஒரு மாறிலி).}$$

இம் மாறிலியை, பங்கீடு குணகம் என்றோ, பிரிவினைக் குணக மென்றோ (Distribution or partition coefficient) குறிப்பிடலாம். இதைத்தான் பங்கீடு விதி அல்லது பிரிவினை விதி எனக் கூறு கிறோம்.

கரையும் பொருள் இரு திரவங்களிலும் ஒரே மூலக் கூறெடை எண்ணைக் கொண்டதாயிருந்தால், பல திரவ ஜோடி களுக்கு இவ் விதி பொருந்துகிறது. பின்வரும் அட்டவணை, சக்ஸினிக் அமிலம், ஈதர்—நீர் ஆகிய இரு திரவங்களின் கலவை யில் பிரிந்து நிற்கும் நிலையைக் காட்டுகிறது. $C_1$, $C_2$ இவை களின் விகிதம், அமிலத்தைப் பல எடைகளில் எடுத்துக் கொண்ட போதிலும் அதிக மாற்றமடையாமலிருப்பதைக் காணலாம்.

**சக்ஸினிக் அமிலம் நீரிலும், ஈதரிலும் பிரிந்திருத்தல்**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_1$ நீர் | 0·185 | 0·382 | 0·547 | 0·75 |
| $C_2$ ஈதர் | 0·0244 | 0·0496 | 0·0736 | 0·1 |
| $C_1/C_2$ | 7·58 | 7·69 | 7·43 | 7·5 |

பங்கீடு விதியைப் பல வகைகளிலும் பயன்படுத்தலாம். எந்த இரண்டு நிலைமைகளிலும் (phase) மூன்றாவது பொருள் பிரிந்திருக்கும் தன்மைக்கு இவ் விதி பொருந்தும். வாயுவின் கரை திறனின் மேல் அழுத்தத்தின் செல்வாக்கை விவரிக்கும் ஹென்றி விதியும் இவ் விதியின் வேறொரு வடிவமேயாகும். ஹென்றி விதியின்படி, வாயு, திரவம் ஆகிய இரு நிலைமைகளில் வாயுவின் அடர்வு விகிதம் மாறாமலிருக்கும்.

நடைமுறையில் பங்கீடு விதி, பிரித்தெடுத்தல் (extraction) போன்ற பயனுள்ள முறைகளில் உதவுகிறது. சோதனைச்சாலை களில் அடிக்கடி தண்ணீருடன் கரைந்த பொருளை, ஈதர் போன்ற திரவங்களைப் பயன்படுத்திப் பிரித்தெடுத்தல் முறை கையாளப் படுகிறது. இம்முறைகளில் எவ்வளவு கரைப்பானை எத்தனை தடவைகள் பயன்படுத்தினால் அதிகமான பொருளைப் பிரித் தெடுக்கலாம் என்னும் தகவல் அவசியமாகிறது.

ஒரு பொருள், மூலக் கூறுகள் ஒன்றுசேராமலும், பிரியா மலும், கரைப்பானுடன் வேதிக் கூட்டு சேராமலுமுள்ள நிலை யில் இரு கரைப்பான்களில் பிரிந்திருந்தால், பல தடவைகளில் பிரித்தெடுத்தால் எவ்வளவு பொருளை அடையலாமென்று கணக் கிடலாம். இதை ஓர் உதாரணத்தின் மூலம் விளக்குவோம்.

கிடைக்கக்கூடிய 100 க. செ. மீ. ஈதரில், 10 கிராம் கரை பொருள் இருப்பதாக வைத்துக்கொள்வோம். பங்கீடு குணகம் $\frac{C_E}{C_W} = 4$ என்று கொண்டால்,

100 க. செ. மீ. ஈதரையும் ஒரே சமயத்தில் பயன்படுத்தி னால் என்னவாகுமென்று பார்ப்போம். 100 க.செ.மீ. திரவத்தில் உள்ள கரைபொருளின் எடையை, கரை பொருளின் அடர்வு என்று கொள்வோம்.

100 க. செ. மீ. ஈதர் பிரித்தெடுக்கும் பொருளின் எடை $x$ கிராம் என்றால் $C_E = x$; $C_W = 10 - x$ ஆகையால்,

$\frac{C_E}{C_W} = 4 = \frac{x}{10-x}$ அல்லது $x = 40 - 4x$ அல்லது $x = 8$ கிராம்.
இப்பொழுது ஒரு தடவையில் 50 க.செ.மீ. ஈதரைப் பயன் படுத்துவோம்.

**முதல் தடவை:** 50 க.செ.மீ. ஈதர் பிரித்தெடுக்கும் பொருளின் எடை $x$ கிராம் என்று கொண்டால்,

ஈதர் அடுக்கில் கரைசலின் அடர்வு $C_E = 2x$.

$C_W = 10 - x$ மற்றும் $\frac{C_E}{C_W} = 4 = \frac{2x}{10-x}$ அல்லது

$2x = 40 - 4x$ அல்லது $x = 6{\cdot}66$.

**இரண்டாவது தடவை:** மீதமுள்ள 50 க.செ.மீ. ஈதரைப் பயன்படுத்துவோம். 50 க.செ.மீ. ஈதரில் கரையும் பொருளின் எடை $x$ கிராம் ஆனால்,

ஈதரில் கரை பொருளின் அடர்வு $C_E = 2x$;
$C_W = (10 - 6{\cdot}66) - x = 3{\cdot}33 - x$ மற்றும்

$\frac{C_E}{C_W} = 4 = \frac{2x}{3{\cdot}33 - x}$ அல்லது $2x = 13{\cdot}32 - 4x$ அல்லது
$6x = 13{\cdot}32$ அல்லது $x = 2{\cdot}22$.

ஆக மொத்தம் பிரித்தெடுத்த கரைபொருளின் எடை =
$6{\cdot}66 + 2{\cdot}22 = 8{\cdot}88$ கிராம்கள்.

இப்பொழுது தடவைக்கு 25 க.செ.மீ. வீதம் நான்கு தடவைகளில் பயன்படுத்துவோம்.

**முதல் தடவை:** 25 க.செ.மீ. ஈதரில் கரையும் பொருளின் எடை $x$ கிராம் ஆனால்,

ஈதரில் கரை பொருளின் அடர்வு $C_E = 4x$. நீரில் கரை பொருளின் அடர்வு $C_W = 10 - x$.

ஆகையால், $\frac{C_E}{C_W} = 4 = \frac{4x}{10-x}$ அல்லது $40 - 4x = 4x$ அல்லது
$8x = 40$ அல்லது $x = 5$.

**இரண்டாவது தடவை:** 25 க.செ.மீ. ஈதரில் கரையும் பொருளின் அளவு $x$ கிராம். ஈதரில் கரை பொருளின் அடர்வு $C_E = 4x$, நீரில் கரைபொருளின் அடர்வு $C_W = (10-5)-x$ ஆகையால், $\frac{C_E}{C_W} = 4 = \frac{4x}{5-x}$ அல்லது $4x = 20-4x$ அல்லது $x = 2{\cdot}5$ கிராம்கள்.

**மூன்றாவது தடவை:** 25 க.செ.மீ. ஈதரில் கரையும் பொருளின் எடை $x$ கிராம் என்றால்,

ஈதரில் கரை பொருளின் அடர்வு $C_E = 4x$.

நீரில் கரை பொருளின் அடர்வு $C_W = (10-7{\cdot}5)-x = 2{\cdot}5-x$.

ஆகையால், $\frac{C_E}{C_W} = 4 = \frac{4x}{2{\cdot}5-x}$ அல்லது

$4x = 10 - 4x$ அல்லது $x = 1{\cdot}25$ கிராம்கள்.

**கடைசியாக:** 25 க.செ.மீ. ஈதரில் கரையும் பொருளின் எடை x கிராம் என்றால்,

ஈதரில் கரையும் பொருளின் அடர்வு $C_E = 4x$.

நீரில் கரையும் பொருளின் அடர்வு $C_W = (10-8{\cdot}75) - x = 1{\cdot}25-x$.

$$\text{ஆகையால், } \frac{C_E}{C_W} = 4 = \frac{4x}{1{\cdot}25-x}$$

அல்லது, $4x = 5-4x$ அல்லது $x = 0{\cdot}625$ கிராம்.

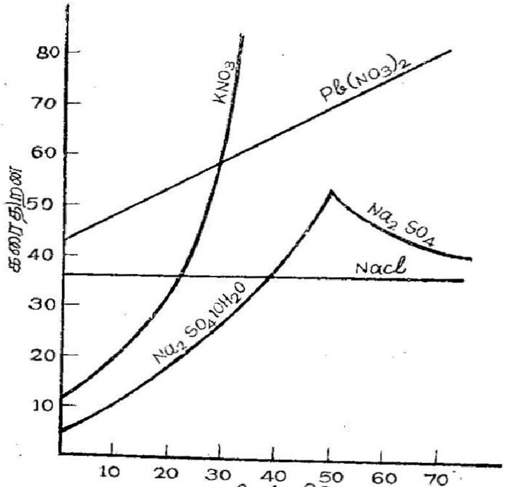
மொத்தம், பிரித்தெடுத்த கரைபொருளின் எடை $= 5+2{\cdot}5+1{\cdot}25+0{\cdot}625 = 9{\cdot}375$ கிராம்கள்.

ஆகையால், ஒவ்வொரு தடவைக்கும் சிறு அளவாகப் பல தடவைகளில் கரைப்பானைப் பயன்படுத்தினால் அதிக அளவு கரை பொருளைப் பிரித்தெடுக்கலாமென்று வெளியாகிறது.

## திரவத்தில் திடப்பொருள்கள் கரைசல்கள்

கரைதிறன் என்பது, கரைபொருள் கரைப்பானில் கரையும் அளவைக் குறிக்கும். கரைதிறனின் அளவு, குறிப்பிட்ட நிலைகளில், தெவிட்டிய கரைசலில் கரைபொருளின் அடர்வைக் குறிக்கிறது. ஆகையால், அடர்வைக் குறிப்பிடும் அலகுகளிலேயே, கரைதிறனையும் குறிப்பிடலாம். ஆனால், வழக்கமாக, திட்ட வெப்ப நிலையில், 100 கிராம் எடையுள்ள கரைப்பானில் தெவிட்டிய கரைசலைக் கொடுக்கும் கரைபொருளின் கிராம் எடை எண்ணைக் கரைதிறன் என்று குறிப்பிடுகிறோம்.

திரவங்களில் கரையும் திடப் பொருள்களின் கரைதிறன் கரைப்பான், கரைபொருள், வெப்பநிலை இவைகளைப் பொறுத்திருக்கிறது. பெரும்பாலான அனங்ககப் பொருள்கள் அங்ககக் கரைப்பான்களைவிட நீரில் அதிகமாகக் கரைகின்றன. அதே விதமாக அங்ககப் பொருள்கள் நீரைவிட அங்ககக் கரைப்பான்




படம்-33

களில் அதிகமாகக் கரைகின்றன. ஆனால், இவ் விதிக்குப் பல விலக்குகள் உள்ளன. அனேகமாக எல்லாத் திடப் பொருள்களின் கரைதிறன்களும் வெப்ப நிலையைக் கூட்டும்பொழுது கூடுகின்றன. சில திடப்பொருள்கள் வேறு விதமாகவும் நடந்துகொள்கின்றன. வெப்ப நிலைக்கேற்பக் கரைதிறன்

மாறுவதை வரைபடம் காட்டுகிறது (படம் 33). $KNO_3$, $Pb(NO_3)_2$ ஆகிய உப்புகளின் கரைதிறன் வெப்ப நிலையுடன் கூடுகின்றன. NaCl-ன் கரைதிறன் வெப்பநிலை மாற்றத்தால் அதிகமாக மாறுவதில்லை. சோடியம் சல்ஃபேட்டின் கரைதிறன் 32°C வெப்பநிலை வரை கூடிக்கொண்டே வந்து பிறகு குறைகிறது. இந்த நிலையில்

$$Na_2SO_4\,10\,H_2O \longrightarrow Na_2SO_4 + 10\,H_2O$$

என்னும் மாற்றம் ஏற்படுகிறது. இதை இடைமாறுதல் வெப்ப நிலை (Transition temperature) எனக் கூறலாம். $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ உப்பின் கரைதிறன் வெப்பநிலை ஏறும்பொழுது குறைவதைக் கீழ்க்கண்ட புள்ளிவிவரங்கள் காட்டுகின்றன :

| | | | |
|---|---|---|---|
| வெப்பநிலை | 40° C | 60° C | 100°C |
| கரைதிறன் | 0·21 | 0·210 | 0·162 |

**கரைசல்களின் தொகைசார் பண்புகள்** (Colligative Properties of Dilute Solutions)

**மோல் கருத்து** (Mole Concept) : ஒவ்வொரு கிராம் சமான எடைத் தனிமத்திலும் ஒரு குறிப்பிட்ட எண்ணிக்கையுள்ள அணுக்கள் இருப்பதாகவும், அதேவிதமாக ஒவ்வொரு கிராம் மூலக்கூறெடைச் சேர்மத்திலும் அதே எண்ணிக்கையுள்ள மூலக்கூறுகள் இருப்பதாகவும் வளர்ச்சியடைந்த அணுக் கொள்கையை விவாதித்ததில் கண்ட முடிவாகும்.

கிராம் சமான எடை, கிராம் மூலக்கூறெடை என்ற தொடர்கள் பொருத்தமற்றவைகளாகத் தோன்றுகின்றன. அவைகள் ஒரு குறிப்பிட்ட தொகையான அவொகாட்ரோ எண்ணைக் ($6{\cdot}023 \times 10^{23}$) குறிப்பதற்காகப் பயன்படுத்தப் படுகின்றன என்ற உண்மையை வெளிப்படுத்துவதாக அமையவில்லை. இந்த எண்ணிக்கையுள்ள துகள்களின் மூலப் பொருள்களைக் குறிப்பதற்கு 'மோல்' என்னும் பதத்தைப் பயன்படுத்தினால் வசதியாக இருக்கும்.

**வரையறை :** 12 கிராம் $C^{12}$ கார்பனிலுள்ள கார்பன் அணுக்களின் எண்ணிக்கை, அவொகாட்ரோ எண் 'N' ஆகும். மோல் என்பது அவொகாட்ரோ எண்ணிக்கையுள்ள துகள்களின் மூலப்பொருள்களின் (material) அளவாகும்.

இந்த வரையறையின்படி மோல் என்பது எல்லா வகையான துகள்களினுடைய ஒரு குறிப்பிட்ட எண்ணிக்கை

யாகும். மற்றும் இவ் வரையறைப்படி ஒரு மோலிலுள்ள மூலப்பொருள்களின் எடை என்பது அதன் அணு எடையையோ அல்லது மூலக்கூறெடையையோ கிராமில் காட்டுவதற்குச் சமமாகும். ஆகையால், அவொகாட்ரோ எண்ணைப் போலப் பல மடங்குகளாகவோ அல்லது அதன் பின்னமாகவோ உள்ள துகள்களை அளந்து எடுப்பதற்கு, நாம் அணு எடை எண் அல்லது மூலக்கூறெடை எண்ணின் பல மடங்குகளாகவோ அல்லது பின்னமாகவோவுள்ள எடையுள்ள மூலப்பொருளை எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும். அதாவது,

$$\text{மோல் எண்கள் (Number of moles)} = \frac{\text{எடை (கிராமில்)}}{\text{ஒரு மோலின் எடை (கிராம்/மோல்)}}$$

$$= \frac{\text{எடை}}{\text{அணு எடை (அல்லது மூலக்கூறெடை) எண்}}$$

### அடர்வு அலகுகள் (Concentration Units)

ஒரு கரைசலில் எந்தெந்தக் கூறுகள் இருக்கின்றன என்று தெரிவதோடு ஒவ்வொரு கூறும் எந்த அளவுக்கு இருக்கின்றது என்றும் தெரிய வேண்டும். கரைசல்களின் குணங்கள் அவைகளின் கூறுகள் ஒன்றையொன்று தழுவிய அளவுகளைப் பொறுத்திருக்குமேயல்லாது ஒவ்வொரு கூறின் தனித்தனி அளவைப் பொறுத்திராது. மற்றக் கூறின் அளவைத் தழுவிய ஒரு கூறின் (relative amount) அளவை, அடர்வு என்று சொல்லலாம். அதைக் குறிக்கும் அலகுகள் பல. அவைகளாவன:

(*1*) **மோல் பின்ன அலகுகள்** (Mole Fraction Units): ஒரு கூறில் எத்தனை மோல்கள் இருக்கின்றனவோ அந்த எண்ணைக் கரைசலிலுள்ள மொத்தக் கூறுகள் எத்தனை இருக்கின்றனவோ அந்த எண்ணால் வகுத்து வரும் ஈவுக்கு அக் கூறின் மோல் பின்னம் என்று பெயர். 1, 2 என்ற இரண்டு கூறுகள் உள்ள கரைசலுக்கு,

$$\text{முதற் கூறின் மோல் பின்னம்} = \frac{n_1}{n_1+n_2}$$

$$\text{இரண்டாம் கூறின் மோல் பின்னம்} = \frac{n_2}{n_1+n_2}$$

இங்கு $n_1$, $n_2$ என்பன இரண்டு கூறுகளினுடைய மோல் எண்களாகவும், அனேகமாக x என்ற குறியை மோல் பின்னத்தைக் குறிப்பதற்கும் பயன்படுத்துவதுண்டு. ஆகையால்,

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2} \; ; \; x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2}$$

மொத்த மோல் பின்னங்களின் கூட்டுத் தொகை ஒன்று ஆகும். $x_1 + x_2 = 1$.

கரைசலின் அடர்வைச் சார்ந்த குணத்திற்கும், கரைபொருள், கரைப்பான் ஒன்றையொன்று தழுவிய மூலக்கூறெண்களுக்கும் உள்ள தொடர்பைக் குறிப்பதற்கு மோல் பின்ன அலகு பயன்படுகிறது.

(2) **மொலாலிட்டி அலகு** (Molality Unit) : 1000 கிராம் கரைப்பானில் கரையும் கரைபொருளின் மோல் எண்களுக்கு மொலாலிட்டி என்று பெயர். இதை 'm' என்ற குறியால் குறிப்பது வழக்கம். 1 'm' சோடியம் குளோரைடு கரைசலில் ஒரு மோல் சோடிய அயனிகளும் ஒரு மோல் குளோரின் அயனிகளும் 1000 கிராம் நீரில் கரைந்திருக்கும். கரைசல்களின் கொதிநிலைகளையும் உறை (freezing) நிலைகளையும் கணக்கிடும்போது மொலாலிட்டி அலகு நன்கு பயன்படுகிறது. ஆனால், திரவக் கரைப்பான்களைச் சோதனைச் சாலைகளில் நிறுத்தெடுப்பது அவ்வளவு எளிதல்ல ஆகையால் இவ்வலகை அதிகமாகப் பயன்படுத்துவதில்லை.

(3) **மொலாரிட்டி அலகு** (Molarity Unit) : அடர்வுகளைக் காட்டுவதற்கு இதுதான் சாதாரணமாகப் பயன்படும் அலகு. ஒரு லிட்டர் கரைசலில் கரைந்துள்ள கரைபொருளின் மோல் எண்களுக்கு மொலாரிட்டி என்று பெயர். இதை 'M' என்ற குறியால் குறிப்பது வழக்கம். 0·2 M மக்னீஸியம் குளோரைடு கரைசலில், 0·2 மோல் மாக்னீஸிய உப்பு, 1000 க.செ.மீ கரைசலில் கரைந்திருக்கும். மக்னீஸிய அயனியின் அடர்வு 0·2 ஆகவும், ஆனால் குளோரைடு அயனிகளின் அடர்வு 0·4 ஆகவும் இருக்கின்றன. ஒவ்வொரு மோல் மக்னீசிய அயனிகளுக்கும் இரண்டிரண்டு மோல்கள் குளோரின் அயனிகள் இருப்பதால் இந்த முடிவு. வேண்டிய அளவு கரைசலை அளவு குறிக்கப்பட்ட கலங்களால் அளந்து எடுக்கவும், சிறு எடைக் கரைபொருள்களையும் தராசில் நிறுத்து எடுக்கவும்

சோதனைச் சாலைகளில் வசதிகள் இருப்பதால், தெரிந்த மொலாரிட்டி அளவுள்ள நீர்க் கரைசல்களை எளிதில் தயாரிக்கலாமாகையால், மொலாரிட்டி அலகு பெரிதும் பயன்படுகிறது.

(4) **நார்மாலிட்டி அலகு** (Normality Unit): ஒரு லிட்டர் கரைசலிலுள்ள கரைபொருளின் கிராம் சமான எடைகளின் எண்களை அக் கரைசலின் நார்மாலிட்டி என்று கூறுகிறோம். 1N நாக அயனிகள் ($N \cdot Zn^{++}$) கரைசலென்பது ஒரு லிட்டர் கரைசலில் 32·5 கிராம் $Zn^{++}$ அயனிகளைக் கொண்டிருக்கும். சில அளவறி பகுப்பு (Quantitative analysis) முறைகளில் நார்மாலிட்டி அலகு வெகுவாகப் பயன்படுகிறது.

**நீர்த்த கரைசல்களின் கொள்கைகள்** (Theories of Dilute Solutions): இந்த அத்தியாயத்தில், ஆவியாகாத கரைபொருள்களைக்கொண்ட நீர்த்த கரைசல்களின் நான்கு முக்கியமான பண்புகளை விவரிப்போம். அவைகளாவன: கரைப்பானின் (1) ஆவியமுத்தக்குறைவு (Lowering of vapour pressure). (2) கொதிநிலை உயர்வு (Elevation in boiling point). (3) உறைநிலைத் தாழ்வு (Depression in freezing point). (4) கரைசலின் ஊடுபரவலமுத்தம் (Osmotic pressure).

கரைசல்களின் இப் பண்புகள்தாம் தொகைசார் பண்புகள் எனப்படும். கரைசலிலுள்ள கரைபொருள்கள் துகள்களின் எண்ணிக்கையை மட்டும் சார்ந்தும், அவைகளின் தன்மைகளைக் கொஞ்சமும் பொருட்படுத்தாமலும் உள்ள பண்பு, கரைசலில் தொகைசார் பண்பு என்று சொல்லப்படும். மேற்சொன்ன நான்கு பண்புகளும், கரைபொருள் துகள்களின் எண்ணிக்கையையே முழுதும் பொறுத்திருக்கின்றன என்பதை விரைவில் காண்போம்.

அறிமுறை அடிப்படையில், கரைசல்களை இரு வகையாகப் பிரிப்பது வசதியாயிருக்கும். இவ்விரு வகையாவன: (1) மின் பகாப்பொருள் கரைசல்கள் (Solutions of non-electrolytes). (2) மின்பகுபொருள் கரைசல்கள் (Solutions of electrolytes). மின் பகாப்பொருள் கரைசல்களில் கரைபொருள் மூலக்கூறுகள் அயனிகளாகப் பிரியாமல் முழுமையான துகள்களாகச் செயல்படுகின்றன. இவ்வகைக் கரைசல்களுக்குச் சில பொதுவான விதிகள் வகுத்திருப்பதைக் கீழே வரும் பகுதிகளில் விவாதிப்போம். கரைந்த பொருள்களின் மூலக்கூறெடை எண்களையும், மற்றும் பல முக்கியமான அளவுகளையும் கணக்கெடுப்பதற்கு மின் பகாப்பொருள் நீர்த்த கரைசல்களின் தொகைசார் பண்புகள் வெகுவாகப் பயன்படுகின்றன.

**கரைப்பானின் ஆவியமுத்தக் குறைவு**

ஒரு திரவக் கரைப்பானின் கரைபொருளைக் கரைத்தால் திரவத்தின் ஆவியமுத்தம் குறையும். கரைப்பானின் இவ் ஆவியமுத்தக் குறைவை, ரௌல்ட் விதியைப் பயன்படுத்திப் புரிந்து கொள்ளலாம். பல வகைக் கரைசல்களைச் சோதனை செய்ததன் மூலம் ரௌல்ட் என்னும் விஞ்ஞானி, கரைசலின் ஆவியமுத்தக் குறைவிற்கும் அதன் அடர்வுக்குமுள்ள அளவறி தொடர்பைக் கண்டுபிடித்தார். திட்டமான வெப்ப நிலையில் $p^\circ$ என்பது கரைப்பானின் ஆவியமுத்தமாகவும், p என்பது கரைசலின் ஆவியமுத்தமாகவும் கொண்டால், ஆவியமுத்தக் குறைவு $p^\circ - p$ ஆகும். இதை $p^\circ$ ஆல் வகுத்து வரும் ஈவு $\frac{p^\circ - p}{p^\circ}$-க்கு எடுத்துக் கொண்ட கரைசலின் தழுவிய ஆவியமுத்தக் குறைவு (relative lowering of vapour pressure) என்று பெயர். ரௌல்ட் விதியைக் கீழ்க்கண்டவாறு சொல்லலாம்: 'கரைசலிலுள்ள கரை பொருளின் மோல் பின்னமும் கரைசலின் தழுவிய ஆவியமுத்தக் குறைவும் சமம்'. $n_1, n_2$ ஆகிய இரண்டும் முறையே கரைப்பான், கரைபொருள்களின் மோல் எண்களானல், மோல் பின்ன வரையறைப்படி கரை பொருளின் மோல் பின்னமான $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$. ஆகையால், கணித முறையில் ரௌல்ட் விதியை எழுதினுல்,

$$\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

ரௌல்ட்டின் சோதனைகளில் கண்ட முடிவுகளைக் கீழ்க் காணும் பட்டியல் காட்டுகிறது :

| கரைபொருள் | கரைபொருளின் மோல் பின்னம் | தழுவிய ஆவி யமுத்தக் குறைவு | விகிதம் |
|---|---|---|---|
| நைட்ரோ பென்ஸீன் | 0·060 | 0·055 | 0·92 |
| ஈத்தைல் பென்ஸோயேட் | 0·096 | 0·091 | 0·95 |
| அனிலீன் | 0·077 | 0·081 | 1·05 |

ரௌல்ட் விதி இம்மியும் பிசகாததாயிருந்தால், கடைசி வரிசையிலுள்ள விகிதத்தின் தொகை ஒவ்வொரு வரியிலும் ஒன்றாக இருக்க வேண்டும். கரைசல் வெப்பம் (heat of solution)

பூஜ்யமாகவும், இரு திரவங்களைக் கலந்தால் பருமனில் மாற்றம் ஏற்படாத கரைசல்களுக்கு ரௌல்ட் விதி முற்றிலும் பொருந்தும் என நம்பலாம். ரௌல்ட் விதியை எல்லா அடர்வு நிலைகளிலும், எல்லா வெப்ப நிலைகளிலும் கீழ்ப்படிகின்ற கரைசல்கள், குறிக்கோள் நிலைக் கரைசல்கள் (ideal solutions) எனப்படும். கரைசல்கள் நீர்க்க நீர்க்கக் குறிக்கோள் நிலையை அடைகின்றன. உண்மையில் வெகுசில கரைசல்களே குறிக்கோள்நிலைக் கரைசல்களாகச் செயல்படுகின்றன. ரௌல்ட் விதியிலிருந்து ஓரளவு விலகுவதை நாம் எதிர்பார்க்க வேண்டும். நீர்த்த கரைசல்களுக்கு இம்மாதிரியான பிழைகளின் அளவுகள் வெகு அற்பமானவையாயிருப்பதால், அவற்றைப் புறக்கணித்து விடலாம்.

ரௌல்ட் விதியின் மற்றொரு வடிவத்தைக் கீழ் வரும் முறையில் அடையலாம். சமன்பாட்டின் இரு புறங்களிலும் ஒன்றைக் கழித்தால்,

$$\frac{p^\circ - p}{p^\circ} - 1 = x_2 - 1 \text{ அல்லது } -\frac{p}{p^\circ} = x_2 - 1$$

அல்லது $\frac{p}{p^\circ} = 1 - x_2$. ஆனால், $x_1 + x_2 = 1$ ஆகையால்,

$$\frac{p}{p^\circ} = x_1; \text{ அதாவது, } p = p^\circ x_1.$$

ஆகையால், இந்தச் சமன்பாட்டின்படி கரைசலிலுள்ள கரைப்பானின் ஆவியழுத்தமும் மோல் பின்னமும் நேர் விகிதச் சமமாக இருக்கின்றன. இங்குக் கலப்பற்ற கரைப்பானின் ஆவியழுத்தம் திட்ட வெப்ப நிலையில் மாறிலியாகிறது.

**மூலக்கூறெடை எண்களைக் கணக்கிடுதல்**

ரௌல்ட் விதியைப் பயன்படுத்திக் கரைபொருள்களின் மூலக்கூறெடை எண்ணைக் கணக்கிடலாம். கரைசலில் $w_1$ கிராம் கரைப்பானின் எடையாகவும், $M_1$ மூலக்கூறெடை எண்ணாகவும், $w_2$ கிராம் ஆவியாகாத கரைபொருளின் எடையாகவும், $M_2$ அதன் மூலக்கூறெடை எண்ணாகவுமிருந்தால், முறையே $n_1$, $n_2$ என்ற அவைகளின் மோல் பின்னங்களைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்:

$$n_1 = \frac{w_1}{M_1}, \text{ மற்றும் } n_2 = \frac{w_2}{M_2}$$ ஆகையால், ரௌல்ட் விதி

சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம் :

$$\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = \frac{w_2/M_2}{\left(\frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2}\right)}$$

நீர்த்த கரைசலில் $n_2$ - வின் மதிப்பு $n_1$ - ன் மதிப்புடன் ஒப்பிடும்பொழுது வெகு சிறியதாயிருப்பதால், $n_2$ - வைப் புறக் கணித்துக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம் :

$$\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{w_2 \cdot M_1}{w_1 \cdot M_2} .$$

தெரிந்த, $w_1$ எடையுள்ள கரைப்பானில் $w_2$ எடையுள்ள கரைபொருளைக் கரைத்து வரும் கரைசலின் ஆவியழுத்தமான p ஐயும், தூய்மையான கரைப்பானின் ஆவியழுத்தமான p° ஐயும் அளந்தறிந்தால் கரைபொருளின் மூலக்கூறு எடையான $M_2$-வைக் கணக்கிடலாம். கரைப்பானின் மூலக்கூறெடை எண் ($M_1$) தெரிந்திருப்பதாகக் கொள்ளப்பட்டது.

**ஆவியழுத்தக் குறைவை அளந்தெடுத்து மூலக்கூறெடை எண்ணைக் கணக்கிடுதல் : ஆவி வெளியீட்டு முறை. (The Transpiration Method — Ostwald and Walker Method)**

உண்மையான ஆவியழுத்தக் குறைவு வெகு சிறிதாக இருப்பதால், கரைப்பான், கரைசல் இவைகளின் ஆவியழுத் தத்தை நேரிடையாக அளந்தறிவதைக் கைக்கொள்வதில்லை. தெவிட்டிய வாயு முறை அல்லது ஆவி வெளியீட்டு முறையைப் பயன்படுத்தலாம். இம்முறையில் ஈரமற்ற காற்றை, எடை தெரிந்த கரைபொருளைக் கொண்ட கரைசலுள்ள பல கண்ணுடிக் குமிழ்கள் மூலமாகச் செலுத்த வேண்டும். கரைசலின் ஆவியால் தெவிட்டிய நிலையை அடைந்த காற்றைத் திரும்பவும் கலப் பில்லாத எடை தெரிந்த கரைப்பானைக் கொண்ட பல கண்ணுடிக் குமிழ்கள் மூலம் செலுத்த வேண்டும். கலப்பில்லாத கரைப் பானின் ஆவியழுத்தம் கரைசலின் ஆவியழுத்தத்தைவிட அதிகமாயிருப்பதால், காற்று ஆவியோடு கூடி தெவிட்டிய நிலையை அடைவதற்குப் பின்னும் கொஞ்சம் ஆவியை உறிஞ்சு மாகையால், கலப்பற்ற கரைப்பானுள்ள குமிழ்களின் எடை சிறிது குறையும். கரைப்பானின் ஆவியால் முற்றும் தெவிட்டிய நிலையிலுள்ள காற்றை எடை தெரிந்த கால்ஸியம் குளோரைடு கொண்ட குழாயில் செலுத்த வேண்டும்.

கால்ஸியம் குளோரைடு குழாயின் எடையேற்றமும் கலப்பில்லாத கரைப்பானின் ஆவியழுத்தமும் நேர்விகிதச் சமமாயிருக்கும். தூய்மையான கரைப்பானைக் கொண்ட குமிழ்களின் எடை இறக்கமும் கலப்பில்லாத கரைப்பானின் ஆவியழுத்தத்திற்கும் கரைசலின் ஆவியழுத்தத்திற்கும் உள்ள வித்தியாசமும் நேர்விகிதச் சமமாயிருக்கும். ஆகையால்,

$$\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = \frac{\text{கலப்பில்லாத கரைப்பானுள்ள குமிழ்களின் எடையிறக்கம்}}{\text{கால்ஸியம் குளோரைடு குழாயின் எடையேற்றம்}}$$

இம்முறை, முற்றிலும் சரியானது என்று சொல்ல முடியாது. ஆனால், ஏறத்தாழச் சரியாயிருக்கின்ற மூலக்கூறெடை எண்ணை இம்முறையால் கணக்கிடலாம்.

**மாதிரிக் கணக்கு :** *ஈரமற்ற காற்று முதலில் 100 கிராம் நீரில் 38·89 கிராம் சர்க்கரை கரைந்த கரைசல் வழியாகவும், பிறகு சுத்தமான நீர் வழியாகவும், கடைசியில் எடை தெரிந்த நீரில்லாத கால்ஸியம் குளோரைடு குழாய் வழியாகவும் செலுத்தப்பட்டது. சுத்தமான நீரின் எடையில் 0·0995 கிராம் குறைவும், கால்ஸியம் குளோரைடு குழாயில் 5·163 கிராம் ஏற்றமும் காணப்பட்டன. சர்க்கரையின் மூலக்கூறெடை எண்ணைக் கணக்கிடு.*

ரௌல்ட் விதியின்படி $\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = \frac{w_2 M_1}{w_1 M_2}$. இவ்விடத்தில்

$$\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = \frac{\text{சுத்தமான தண்ணீரின் எடையிறக்கம்}}{\text{கால்ஸியம் குளோரைடு குழாயின் எடை யேற்றம்}}$$

$$= \frac{w_2 M_1}{w_1 M_2}.$$

இங்கு,

$w_1 = 100 \qquad M_1 = 18$
$w_2 = 38{\cdot}89 \qquad M_2 = ?$ ஆகையால்,

$$\frac{0{\cdot}0995}{5{\cdot}1163} = \frac{38{\cdot}89 \times 18}{100 \times M_2} \quad \text{அல்லது} \quad M_2 = \frac{38{\cdot}89 \times 18 \times 5{\cdot}163}{100 \times 0{\cdot}0995}$$

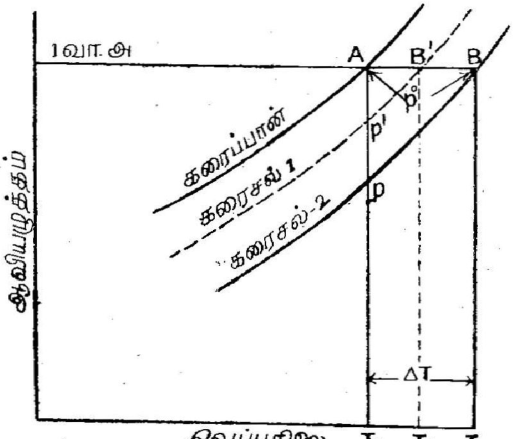
$$M_2 = \mathbf{363{\cdot}2}$$

சர்க்கரையின் மூலக்கூறெடை எண் = **363·2.**

## கொதிநிலை உயர்வு முறை

**ஆவியழுத்தமும் கொதிநிலையும் :** ஆவியாகாத கரை பொருளைக் கரைப்பானில் கரைத்ததனாலுண்டாகும் ஆவியழுத்தக் குறைவின் நேரடியான முடிவு என்னவெனில், கரைசலின் கொதிநிலை, அதாவது, அதன் ஆவியழுத்தமும் வாயுமண்டல அழுத்தமும் சமமாயிருக்கும் வெப்ப நிலையானது கரைப்பானின் கொதிநிலையைவிட அதிகமாயிருக்குமென்பதே. இதை வெப்பநிலைக்கேற்ப மாறும் கரைப்பான், கரைசல் ஆகியவைகளின் ஆவியழுத்தங்களைக் குறிக்கும் வரைபடம் தெளிவாகக் காட்டுகிறது. கரைசலின் ஆவியழுத்தம், கரைப்பானின் ஆவியழுத்தத்தைவிட எப்பொழுதும் குறைவாயிருக்கிறது. கரைப்பானின் கொதிநிலை = $T_0°$. கரைசலின் கொதிநிலை $T°$. கொதிநிலை யேற்றம் = $T° - T_0° = \Delta T°$. $\Delta T°$ - யைத்தான் கொதிநிலை உயர்வு எனச் சொல்லுகிறோம்.

படத்தில் (படம் 34) இதை AB என்னும் கோடு காட்டுகிறது. A என்னும் புள்ளி சுத்தமான கரைப்பானின் ஆவியழுத்தமான $p°$ஐயும், அதாவது, ஒரு வாயுமண்டல அழுத்தத்




படம்-34

தைக் குறிக்கிறது. மற்றும் 'C' என்னும் புள்ளி, கரைசலின் ஆவியழுத்தமான p ஐக் காட்டுகிறது. இரண்டு புள்ளிகளும் ஒரே வெப்பநிலையான $T_0$ டிகிரியில் காணப்படுகின்றன. ஆகையால், AC என்னும் கோடு $p° - p$-யின் மதிப்பைக் கொடுக்கிறது.

இன்னும் அதிகமாக நீர்த்த கரைசலினுடைய ஆவியழுத்த மாற்றத்தைப் புள்ளிக் கோடு காட்டுகிறது. இரண்டும் உண்மையாகவே நீர்த்த கரைசல்களாயிருந்தால் கொதிநிலைக்கு அண்மையில் அவைகளின் ஆவியழுத்த வரைகோடுகள் ஒன்றுக்கொன்று இணையாக இருத்தல் வேண்டும். இப்பொழுது ABC, AB'C' என்ற இரு ஒத்த முக்கோணங்களை எடுத்துக்கொண்டால்,

$$\frac{AB}{AC} = \frac{AB'}{AC'}.$$ அதாவது,

$$\frac{T - T_0}{p^\circ - p} = \frac{T_2 - T_0}{p^\circ - p}$$ அல்லது $$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{\Delta T_2}{\Delta p_1}$$ அல்லது

$$\frac{\Delta T}{\Delta T_2} = \frac{\Delta p}{\Delta p_1}.$$ ஆகையால், $\Delta T \propto \Delta p$. அதாவது,

வெப்பநிலை யேற்றமும் ஆவியழுத்தத் தாழ்வும் நேர் விகிதச் சமமாயிருக்கின்றன. அதாவது, $p^\circ - p \propto \Delta T$.

ரௌல்ட் விதியின்படி $\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = \frac{w_2 M_1}{w_1 M_2}$ அல்லது

$p^\circ - p = p^\circ \cdot \frac{w_2 M_1}{w_1 M_2}$. ஒரு குறிப்பிட்ட கரைப்பானுக்கு $p^\circ$ என்ற ஆவியழுத்தமும் $M_1$ என்ற அதன் மூலக்கூறெடை எண்ணும் மாறிலிகளாகும். ஆகையால், $p^\circ - p \propto \frac{w_2}{w_1 M_2}$. இங்கு $p^\circ - p \propto \Delta T$. ஆகையால், $\Delta T \propto \frac{w_2}{w_1 M_2}$ அல்லது

$\Delta T = k \cdot \frac{w_2}{w_1 M_2}$ (k ஒரு மாறிலி).

சமன்பாட்டின் வலப்புறத்தை 1000ஆல் பெருக்கி 1000ஆல் வகுத்தால், $\Delta T = k \cdot \frac{1000 w_2}{1000 w_1 M_2}$ ஆகும். இப்பொழுது

$\frac{k}{1000} = k_b$ என்று கொண்டால் ($k_b$ ஒரு மாறிலி),

$\Delta T = k_b \cdot \frac{1000 w_2}{w_1 M_2}$ என்ற சமன்பாடு கிடைக்கும்.

$k_b$ என்பது மோலால் கொதிநிலை மாறிலி (ebulliascopic constant) எனப்படும். இந்தச் சமன்பாட்டிலிருந்து தெரிவது என்னவெனில், 1000 கிராம் கரைப்பானில் ஒரு மோல் கரை பொருளைக் கரைத்தால், கொதிநிலையேற்றம் $k_b$ ஆகிறதென்ப தாகும். அதாவது, $w_2 = M_2$ ஆகவும் $w_1 = 1000$ கிராமாகவும் இருந்தால், $\Delta T = k_b$ ஆகிறது. அதாவது, மொலாலிட்டி ஒன்றாக இருந்தால் கொதிநிலை யேற்றம் $= k_b$.

சமன்பாட்டின்படி $M_2 = k_b \cdot \dfrac{1000\ w_2}{w_1\ \Delta T}$. இங்கு $k_b$ என்ற கரைப்பானின் கொதிநிலை மாறிலியும், $w_1$, $w_2$ என்னும் முறையே கரைப்பான், கரைபொருள் இவைகளின் எடைகளும், $\Delta T$ என்ற கொதிநிலை ஏற்றமும் தெரிந்தால், $M_2$ என்ற கரைபொருள் மூலக்கூறெடையைக் கணக்கிடலாம்.

நடைமுறையில் ஒரு மோல் கரைபொருளை 100 கிராம் கரைப்பானில் கரைத்தாலேற்படும் கொதிநிலையேற்றம் கொதி நிலை மாறிலி $k_b$ என வழங்கப்படுகிறது. ஆகையால்,

$$M_2 = k_b \cdot \frac{100\ w_2}{w_1\ \Delta T}.$$

**சில கரைப்பான்களின் கொதிநிலை மாறிலிகளாவன**

(கரைப்பானின் எடை 100 கிராம்)

| | $k_b$ | | $k_b$ |
|---|---|---|---|
| நீர் | 5·2 | பென்ஸீன் | 26·7 |
| ஈத்தைல் சாராயம் | 11·5 | ஈத்தர் | 21·0 |

வெப்ப இயக்க இயலைப் பயன்படுத்திக் கொதிநிலை மாறி லிக்கு ஒரு தொடரைப் பெறுவோம் (அத்தியாயம் 16). அத் தொடராவது $k_b = \dfrac{RT^2}{1000\ l}$. இங்கு, R என்பது வாயு மாறிலி, T என்பது கரைப்பானின் கொதிநிலை, $l$ என்பது ஒரு கிராம் திரவம் ஆவியாவதற்கு வேண்டிய உள்ளுறை வெப்பம். ஆகை யால், நீருக்கு,

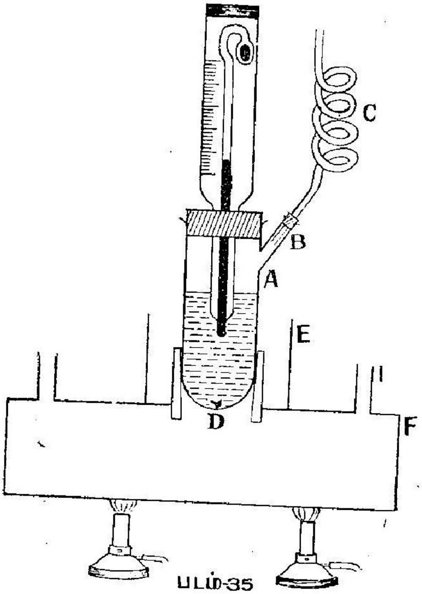
$$T = 273 + 100 = 373^\circ A \qquad k_b = \frac{2 \times 373 \times 373}{537 \times 1000} = 0{\cdot}518$$

$l = 537$ காலரிகள்/ஒரு கிராம்.

மேலே செய்முறையில் கண்ட மதிப்பு 0·52 ஆகும் (இங்குக் கரைப்பானின் எடை 1000 கிராம்கள்).

### கொதிநிலையேற்ற முறைகளில் மூலக்கூறெடை எண்ணைக் கணக்கிடுதல் — பெக்மன் முறை (The Beckmann Method)

இந்த முறையில் பயன்படும் சாதனத்தில் A என்ற கொதிநிலைக் குழாயுடன் (boiling tube) பக்கவாட்டில் B என்ற குழாயும் அதோடு ஒரு குளிர்கலமும் (condenser) பொருத்தப்பட்டிருக்கின்றன (படம் 35). கொதிநிலைக் குழாயினடியில் வெப்பம் எளிதில் ஊடுருவ, வசதியாக D என்னும் சிறு பிளாட்டினக் கம்பி பொருத்தப்பட்டிருக்கிறது. கொதிநிலைக் குழாயை நேரிடையாகச் சூடு செய்யாமல் கல்நாரினால் செய்த F என்னும் கூட்டைச் சூடு செய்யும்பொழுது, சூடான காற்று மேலெழும்பிக் குழாயைச் சூடு செய்யும். கொதிநிலைக் குழாயைச் சுற்றிக்




படம்-35

கண்ணாடி அல்லது பிங்கானால் செய்த மேலுறை E சூழ்ந்து கொண்டிருக்கிறது.

முதலில் எடை தெரிந்த அளவு கரைப்பானை, கொதிநிலைக் குழாயில் விட்டு, சில கண்ணாடித் துண்டுகளையும் போட வேண்டும். பிறகு ஒரு பெக்மன் வெப்பமானி (Beckmann thermometer) செருகப்பட்ட தக்கையால் குழாயை மூடிவிட வேண்டும். கரைப்பானை மிகை வெப்பநிலைக்குப் (super-heating) போகாமல் சூடு செய்து, அதன் கொதிநிலையைக் காணவேண்டும். கொதிக்கும்பொழுது கரைப்பானின் ஆவி வெளியேறாமல் குளிர்கலம் தடுக்கும். எடை தெரிந்த சிறு அளவு கரைபொருளைக் குழாயிலிட்டு, அது கரையும்வரை நன்றாகக் கலக்கிவிட்டு, கரைசலின் கொதிநிலையைக் காணவேண்டும். இரு வெப்பநிலைகளுக்குமுள்ள வேறுபாடு கொதிநிலை ஏற்றத்தைக் கொடுக்கும். கரைபொருளின் மூலக்கூறெடை எண்ணைச் சோதனையில் கண்ட கீழ்க்காணும் சமன்பாட்டில் புகுத்திக் கணக்கிடலாம்:

$$M_2 = k_b \cdot \frac{100\ w_2}{w_1\ \Delta T}.$$

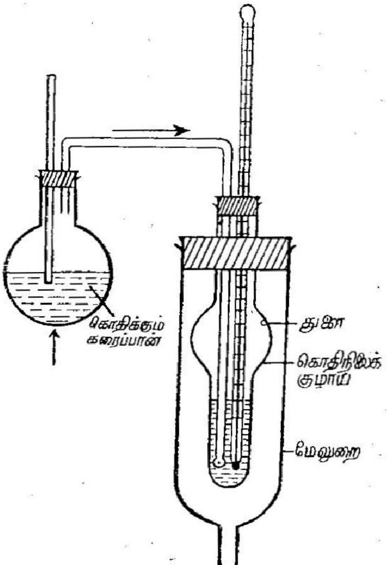
இம் முறையில் உள்ள முக்கியமான குறை, கரைப்பான் மிகை வெப்பநிலையை அடைவதாகும். இதைத் தடுக்கச் சாதனத்தில் பல மாறுதல்கள் செய்யப்பட்டிருக்கின்றன. மின் ஓட்ட முறையில் சூடு செய்தால் இப் பிழையைக் குறைக்கலாம்.

**பெக்மன் வெப்பமானி:** சாதாரண வெப்பமானியைப் போலவே பெக்மன் வெப்பமானியிலும் பாதரசத்தைக் கொண்ட கண்ணாடிக் குமிழின் மேல் நுண் துளைக் குழாய் பொருத்தப்பட்டிருக்கும். குழாயின் உச்சியில் பாதரசத்தைச் சேமித்து வைப்பதற்கு ஒரு குமிழ் உண்டு. அதிலிருந்து கீழுள்ள குமிழிலுள்ள பாதரசத்தைக் கூட்டவும் குறைக்கவும் முடியும். இக் காரணத்தால் பெக்மன் வெப்பமானியை — 39 டிகிரியிலிருந்து 250 டிகிரி வரை பயன்படுத்தலாம். வெப்பமானியின் தண்டில் 5 அல்லது 6 டிகிரிகளுக்குத்தான் அளவுக் கோடுகள் பொறிக்கப்பட்டிருக்கும். ஆனால், ஒவ்வொரு டிகிரியையும் 100 பிரிவுகளாகப் பிரித்து, 1/100 டிகிரியை அளப்பதற்கு வசதியாக அமைந்திருக்கும் இவ் வெப்பமானியைக் கொண்டு, இரு வெப்பநிலைகளுக்குள்ள வேறுபாட்டை அளக்கலாமே ஒழிய பொருளின் உண்மையான வெப்பநிலையை அளக்க முடியாது. இவ் வெப்பமானியைக் குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலைகளில் பயன்படுத்துவதற்கு, முதலில் இக் குமிழை 5 அல்லது 6 டிகிரிகள் அதிகமாகவுள்ள தொட்டியில் வைத்திருந்த பிறகு எடுத்து, மேல் குமிழிலுள்ள பாதரசத்திற்கும் நுண் குழாயிலுள்ள பாதரசத்திற்குமுள்ள தொடர்பு அற்றுப்

போகும்படி மெதுவாக விரலால் தட்டவேண்டும். இப்பொழுது பெக்மன் வெப்பமானி குறிப்பிட்ட வெப்பநிலைகளில் செயல் படும் தன்மை பெற்றிருக்கும்.

**லாண்ட்ஸ்பெர்கர் முறை (The Landsberger Method)**

சோதனைச்சாலையில் இம் முறையைப் பயன்படுத்திக் கொதி நிலையேற்றத்தை எளிதில் அளக்கலாம். கரைப்பானின் திரவ ஆவியைக் கரைசலில் செலுத்திக் கொதிக்கவைக்கலாம். இம் முறையில் பயன்படும் சாதனத்தைப் படம் 36 காட்டுகிறது. கீழ்ப்பாகம் உருண்டை வடிவிலமைந்துள்ள குடுவையில் கரைப்பானை எடுத்துக் கொதிக்கவைத்து, வெளிவரும் ஆவியை உள் குழாயில் செலுத்தலாம். சிறு துளையையுடைய குமிழை நடுவிலமைத்த கொதிநிலைக் குழாயிலுள்ள அளவுக் குறியீடுகள் க.செ.மீ. குறித்திருக்கும். அதில் சாதாரண $0 \cdot 1°$ கோடுகளுள்ள வெப்பமானி ஒன்றும், பல துளைகளைக் கொண்ட குமிழுடன் கூடிய குழாயும் தக்கை மூடி வழியாகச் செருகப்பட் டிருக்கும். இதனால் உள்ளே போகும் ஆவி, திரவத்தின் பல பாகங்களுக்குப் பரவிப் பாயும். வெளியிலுள்ள கண்ணாடி யுறை, துளையின் வழியாக வெளியாகும் ஆவியைக் குளிர வைக்கவும், வெப்பம் வெளியே போகாமல் காக்கவும் பயன் படுகிறது.



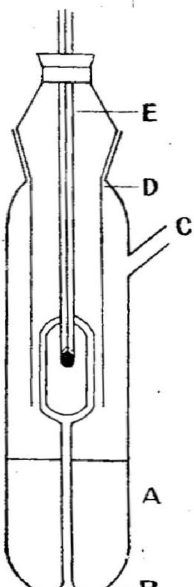
படம்-36

சுமார் 5 முதல் 7 க.செ.மீ. வரை கரைப்பானை உள் குழாயிலெடுத்துக்கொண்டு, கரைப்பானின் ஆவியைச் செலுத்தவேண்டும். முதலில் ஆவி குளிர்ந்து திரவமாக மாறி சிறிது நேரத்தில் கொதிக்கும். கொதிநிலை மாறாமலிருக்கும் பொழுது அதன் மதிப்பைக் குறித்துக்கொள்ள வேண்டும். இது கரைப்பானின் கொதி நிலையாகும். ஆவி செலுத்துவதைச் சிறிது நேரம் நிறுத்திவிட்டு, எடை தெரிந்த கரை பொருளை உட்குழாயிலிட்டு மூடி, மீண்டும் ஆவியைச் செலுத்தி,

கரைசலின் கொதி நிலையைக் குறித்துக்கொள்ள வேண்டும். பிறகு வெப்பமானியையும் உட் குழாயையும் மேலே தூக்கி விட்டுக் கரைசலின் பருமனைக் குறித்துக்கொள்ள வேண்டும். மேலும், எடை தெரிந்த கரைபொருளைச் செலுத்தித் திரும்பத் திரும்ப வெப்ப நிலைகளைக் குறிக்கலாம். இம்முறையில் பல சோதனைகளைக் குறுகிய காலத்தில் நடத்தலாம்.

**காட்ரில் முறை** (The Cottrell Method)

கரைசலின் கொதிநிலையை அளப்பதற்கு, வெப்பமானியைத் திரவத்தைத் தொடும்படி வைக்கவேண்டும். அதனால் திரவம் மிகை வெப்பநிலையிலிருக்கும்பொழுது முடிவு பிழைபட்டு விடும். இதைப் போக்குவதற்குப் பல வழிகள் கையாளப் படுகின்றன. காட்ரில் என்பவர் வகுத்த முறையில், கொதிநிலையேற்றத்தைப் பிழையில்லாமல் அளக்கலாம். அவர் பயன் படுத்திய சாதனம் படத்தில் காட்டப்பட்டிருக்கிறது (படம் 37). E என்ற வெப்பமானியின் அடிக் குமிழைக் கொதிக்கும் திரவத்தில் படாமல் படத்தில் காட்டியபடி திரவத் தளத்திற்கு மேலே வைக்கவேண்டும். B என்ற பிளாட்டினக் கம்பியிலிருந்து கொதிக்கும் திரவமும் ஆவியுமாகக் கலந்து நீண்ட குழாய் வழியாக மேலேறி, பாதரசக் குமிழின் மேல் தெளிக்கும். ஆகையால், திரவமும் ஆவியும் நடுநிலையில் குமிழைச் சூழ்ந்திருக்கும். திரவத்தின் கொதிநிலையைக் குறித்துக்கொள்ள வேண்டும். C என்ற குழாய் வழியாக ஆவி குளிர்கலத்திற்குச் செல்லும். D என்பது வெப்பத்தை வெளிவிடாமல் காக்கும் திரையாகும்.

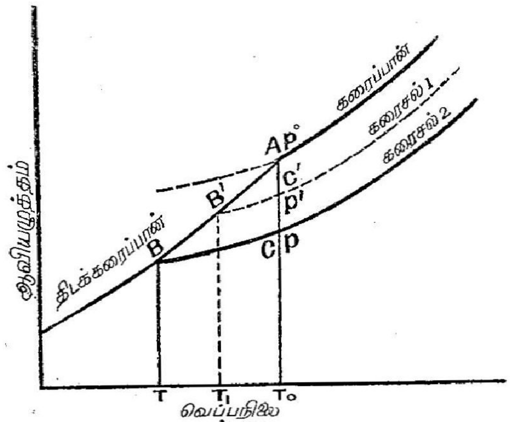


படம்-37

பல வழிகளில் திரவம் மிகை வெப்பநிலையை அடையாமலிருக்க முயற்சிகள் மேற்சொன்ன முறைகளில் பயன்படுத்தப்பட்டும், இதை முற்றிலும் போக்க முடியவில்லை. ஆதலால், இம் முறைகளில் கணக்கிடும் மூலக்கூறெடை எண்களும் ஏறக்குறையச் சரியான மதிப்புடையவை என்றுதான் கொள்ளவேண்டும்.

**உறைநிலைத் தாழ்வு முறை** (Depression in freezing point)

ஆவியாகாத கரைபொருளைக் கரைப்பானில் கரைத்ததனு லுண்டாகும் ஆவியழுத்தக் குறைவின் மற்றொரு முடிவு என்னவெனில், கரைசலின் உறைநிலையானது கரைப் பானின் உறைநிலையைவிடக் குறைவாயிருக்குமென்பதே. கரைப்பானின் உறைநிலைக்கும், கரைசலின் உறை நிலைக்கு முள்ள தொடர்பைப் படம் 38 காட்டுகிறது. படத்திலுள்ள வரைகோடுகள், திரவக் கரைப்பானின் ஆவியழுத்தம், கரைசலின் ஆவியழுத்தம், திடக் கரைப்பானின் ஆவியழுத்தம் இவைகள் வெப்ப நிலையையொட்டி எப்படி மாறுகின்றன எனக் காட்டுகின்றன. மேலேயுள்ள கோடு திரவக் கரைப்பானின் ஆவியழுத்தத்தையும், கீழேயுள்ள கோடு கரைசலின் ஆவியழுத்தத்தையும், வெப்ப நிலையை ஒட்டி மாறுவதைக் காட்டுகின்றன. AB என்னும் கோடு திட திரவத்தின் ஆவியழுத்தம் வெப்ப நிலையையொட்டி மாறுவதைக் காட்டுகிறது. A என்னும் புள்ளி, திரவக் கரைப்பானின் உறை நிலையையும், B என்னும் புள்ளி, கரைப்பானுடன் சம நிலையிலுள்ள கரைசலின் உறைநிலையையும் காட்டுகின்றன.




படம்-38

புள்ளிக் கோடு, அதிகமாக நீர்த்த கரைசலின் கோடாகும். உண்மையாகவே நீர்த்த நிலையிலுள்ள கரைசல்களுக்கு உறைநிலைக்கு அண்மையில் இக் கோடுகள் ஒன்றோடொன்று இணையுள்ளதாக இருக்கும். ஆகையால், ΔABC, ΔAB'C ஆகிய

இரு ஒத்த முக்கோணங்களையும் எடுத்துக்கொண்டால்,

$$\frac{BC}{AC} = \frac{B'C'}{AC'}$$ அல்லது

$$\frac{T_o - T}{p_o - p} = \frac{T_o - T_1}{p^o - p_1}$$ அல்லது $$\frac{T^o - T}{T^o - T_1} = \frac{p^o - p}{p^o - p_1}$$

அதாவது, $\Delta T \propto \Delta p$· உறைநிலைத் தாழ்வும் ஆவியழுத்தத் தாழ்வும் நேர் விகிதச் சமமாயிருக்கும். ரௌல்ட் விதியின்படி,

$$\frac{p_o - p}{p^o} = \frac{w_2 \cdot M_1}{w_1 \cdot M_2}.$$ இங்கு $w_1$, $w_2$ ஆகிய இரண்டும், கரைப்பான், கரைபொருள் இவைகளின் எடைகளையும், $M_1$, $M_2$ அவைகளின் மூலக்கூறெடை எண்களையும் காட்டுகின்றன. இப்பொழுது,

$$p^o - p = p^o \cdot \frac{w_2 \cdot M_1}{w_1 \cdot M_2}$$ · ஒரு குறிப்பிட்ட கரைப்பானுக்கு உறைநிலையில் ஆவியழுத்தமும், மூலக்கூறெடை எண்ணும் மாறிலிகளாதலால்,

$$p^o - p = \frac{w_2}{w_1 M_2}$$ ஆனால் $\Delta T \propto \Delta p$

ஆகையால் $\Delta T \propto \frac{{}_2w}{w_1 M_2}$ அல்லது $\Delta T = k \frac{w_2}{w_1 M_2}$. இங்கு k ஒரு மாறிலி. சமன்பாட்டின் வலப்புறத்தை *1,000* ஆல் பெருக்கி *1,000* ஆல் வகுத்தால்,

$$\Delta T = k \frac{1000\ w_2}{1000\ w_1 M_2}.$$ இங்கு $\frac{k}{1000} = \mathbf{k}b$ என்று

கொண்டால், $\Delta T = kf \cdot \frac{1000\ w_2}{w_1\ M_2}$ . k f என்ற மாறிலியை மோலால் உறைநிலை மாறிலி (Cryoscopic constant) எனக் கூறுவதுண்டு. ஒரு மோல் கரைபொருளை 1000 கிராம் கரைப்பானில் கரைத்தால் உறைநிலை மாறிலியின் மதிப்பு $\Delta T$ ஆகிறது. அதாவது, மொலாலிட்டியின் மதிப்பு ஒன்றாயிருந்தால், உறைநிலைத் தாழ்வு kf ஆகும். $w_2 = M_2$, $w_1 = 1000$ கிராம் ஆக இருந்தால் $kf = \Delta T$.

சமன்பாட்டின்படி $M_2 = \frac{1000\ w_2}{w_1\ \Delta T}$ . இங்கு $w_1$, $w_2$, $\Delta T$ ஆகியவைகளின் மதிப்புகள் தெரிந்தால் $M_2$வின் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

சாதாரணமாக ஒரு மோல் கரைபொருளை 1000 கிராம் கரைப்பானில் கரைத்தால் ஏற்படும் உறைநிலைத் தாழ்வை உறைநிலை மாறிலி kf எனக் குறிப்பிடுவதுண்டு. ஆகையால்,

$$M_2 = kf. \quad \frac{100\ w_2}{w_1\ \Delta T}$$

**சில கரைப்பான்களுக்குள்ள உறைநிலை மாறிலிகளாவன**

(கரைப்பானின் எடை 100 கிராம்கள்)

| கரைப்பான் | kf | கரைப்பான் | kf |
|---|---|---|---|
| நீர் | 18·6 | நாஃப்த்தலீன் | 143 |
| பென்ஸீன் | 51·2 | காம்ஃபர் | 400 |

வெப்ப இயக்க இயலைப் பயன்படுத்தி, 16 ஆவது அத்தியாயத்தில் உறைநிலை மாறிலிக்கு ஒரு தொடரைப் பெறுவோம். அத்தொடராவது $kf = \frac{RT^2}{1000.l}$. இங்கு R என்பது வாயு மாறிலி. T என்பது கரைப்பானின் உறைநிலை. l என்பது ஒரு கிராம் கரைப்பானின் உறைநிலை உள்ளுறை வெப்பமாகும். ஆகையால்,

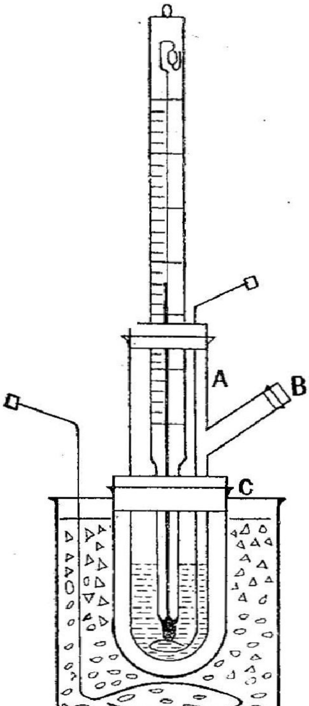
$$kf = \frac{2 \times 273 \times 273}{1000 \times 80} = 1{\cdot}856$$

செய்முறையில் கண்ட மதிப்பு 1·86 (இங்குக் கரைப்பானின் எடை 1000 கிராம்களாகும்).

### உறைநிலைத் தாழ்வு முறைகளில் மூலக்கூறெடை எண்ணைக் கணக்கிடுதல்

**பெக்மன் முறை :** பெக்மன் என்னும் விஞ்ஞானி முதன் முதலில் இம் முறையைக் கண்டுபிடித்து இம் முறைக்குப் பயன்படும் வகையில்தான் பெக்மன் வெப்பமானியைத் திட்டமிட்டுச் செய்து முடித்தார். இங்குப் பயன்படும் சாதனத்தில் ஒரு குழாயைச் சுற்றி (A) மற்றோர் அகல வாயுள்ள 'C' குழாயிலுள்ள காற்று உட்குழாயைச் சூழ்ந்துகொண்டிருக்கும். உட்குழாயின் மேல் பாகத்தில் பொருத்தப்பட்டிருக்கும் பக்கக் குழாய் B மூலமாகக் கரைபொருளை உள்ளே செலுத்தலாம். ஒரு தக்கை மூடி வழியாக பெக்மன் வெப்பமானியும் D என்ற கலக்கியும் (stirrer) உட்குழாயில் செருகப்பட்டிருக்கின்றன.

(படம்-39). வெளிக் குழாயை 3 முதல் 5 டிகிரி வரை கரைப்பானின் உறைநிலையைவிடக் குறைந்த வெப்ப நிலையுள்ள உறைநிலைக் கலவையில் (freezing mixture) அமுக்கி வைக்கவேண்டும். கரைப்பானைக் கலக்கிக் கொண்டேயிருந்தால் வெப்பநிலை குறைந்து கொண்டே வரும். சாதாரணமாகக் கரைப்பான் உறைநிலையில் உறையாமல் மிகைக் குளிர்வு நிலையை அடையும். ஆகையால், படிகங்கள் வெளிப்பட்டவுடன், சிறிது வெப்பநிலை ஏறி, பிறகு மாறுமலிருக்கும். இந்நிலைதான் கரைப்பானின் உறைநிலை. உட்குழாயை வெளியிலெடுத்து, படிகங்களை உருகவிட்டு, பிறகு உள்ளே வைத்துக் கரைப்பானின் உறைநிலையை மீண்டும் அளக்கலாம். இப்படித் திரும்பத் திரும்பச் செய்து மாறுத மதிப்பைக் காணலாம். எடை தெரிந்த கரைபொருளைப் பக்கக் குழாய் மூலம் செலுத்திக் கலக்கியினுல் நன்ருகக் கலக்கிவிட்டு அது கரையும் வரை பொறுத்திருந்து, பிறகு கரைசலின் உறைநிலையை முன் போலவே கண்டறியவும்; பிறகு இன்னும் எடை தெரிந்த சிறிது கரைபொருளைச் செலுத்தி உறைநிலையைக் கண்டறியலாம். சோதனையில் கண்டறிந்த முடிவுகளைக் கீழ்க் காணும் சமன்பாட்டில் புகுத்தி மூலக்கூறெடையைக் கணக்கிடலாம். $M_2 = kf \dfrac{1000\ w_2}{w_1\ \Delta T}$ .



படம்-39

**ராஸ்டின் நுண்ணளவு முறை :** (The Rast Micro Method) பட்டியலில் கண்டபடி காம்ஃபரின் மோலால் உறைநிலைத் தாழ்வு மற்ற கரைப்பான்களைவிட மிக அதிகமாயிருக்கிறது. இந்த உண்மையைப் பயன்படுத்தி காம்ஃபரில் கரையும் அங்ககப் பொருள்களின் மூலக்கூறெடை எண்களை ஏறத்தாழ சரியான அளவில் கண்டறியலாம். கரைபொருளின் எடையைப் போல் சுமார் பத்து பங்கு எடையுள்ள காம்ஃபரில் கலந்து இரு

பொருள்களும் இரண்டறக் கலக்கும் வகையால் அரைத்து நுண் குழாயில் சிறிது எடுத்து அங்ககச் சோதனைகளில் செய்வதுபோல் அதன் உருகு நிலையைக் காணவேண்டும். உறைநிலைத் தாழ்வு சுமார் 10 டிகிரி வரை இருக்குமாகையால், சாதாரண வெப்ப மானியைக் கொண்டே உறைநிலையைக் காணலாம். இப்படிக் கிடைத்த மதிப்புகளை மேற்கண்ட சமன்பாட்டில் புகுத்தி மூலக்கூறெடை எண்ணைக் கணக்கிடலாம்.

**மாதிரிக் கணக்கு 1**

ஈத்தைல் சாராயத்தின் கொதிநிலை 78°C. அதன் கொதிநிலை மாறிலி 100 கிராம் சாராயத்திற்கு 11·5, 16 கிராம் சாராயத்தில் 0·56 கிராம் காம்ஃபரைக் கரைத்ததில், கொதிநிலை 78·278°C ஆக உயர்ந்தது. காம்ஃபரின் மூலக்கூறெடை எண் என்ன?

$$M_2 = kb. \frac{100w_2}{w_1 \Delta T} \quad \text{இங்கு } kb = 11{\cdot}5$$

$$w_1 = 16$$

$$w_2 = 0{\cdot}56$$

$$= \frac{11{\cdot}5 \times 100 \times 0.56}{16 \times 0{\cdot}278} \quad \Delta T = 0{\cdot}278$$

$= 144{\cdot}8$. காம்ஃபரின் மூலக்கூறெடை எண் $= \mathbf{144{\cdot}8}$

**மாதிரிக் கணக்கு 2**

20·25 கிராம் பென்ஸீனில் 0·142 கிராம், நாஃப்த்தலீனைக் கரைத்ததில் உறைநிலைத் தாழ்வு 0·284° ஏற்பட்டது. பென்ஸீனுக்கு உறைநிலை மாறிலி ·100 கிராமுக்கு 51·2 ஆனால் நாஃப்த்தலீனின் மூலக்கூறெடை எண்ணைக் கணக்கிடு.

$$M_2 = kf \frac{1000w_2}{w_1 \Delta T}. \quad \text{இங்கு } kf = 51{\cdot}2$$

$$w_1 = 20{\cdot}25$$

$$= \frac{51{\cdot}2 \times 100 \times 0{\cdot}142}{0{\cdot}284 \times 20{\cdot}25} \quad w_2 = 0{\cdot}142, \quad \Delta T = 0{\cdot}284$$

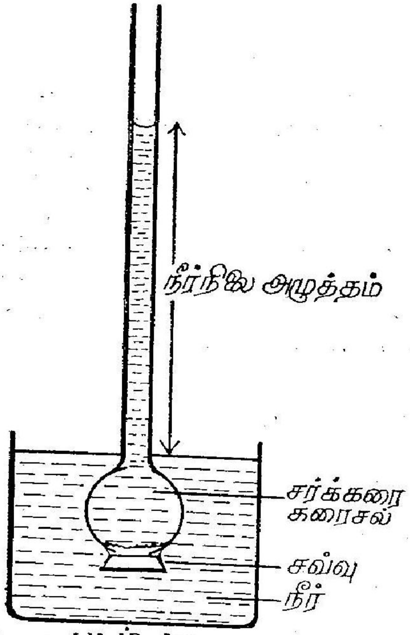
$$= 126{\cdot}4$$

நாஃப்த்தலீனின் மூலக்கூறெடை எண் $= 126{\cdot}4$.

**ஊடு பரவலும் ஊடு பரவலழுத்தமும்** (Osmosis and Osmotic Pressure)

முன்னால் கண்ட கரைசல்களின் பண்புகளைச் சார்ந்த மற்றொரு முக்கியமான குணம் ஊடுபரவலென்பது. ஒரு கரைசலையும் கரைப்பானையுமோ அல்லது அதிகமாக நீர்த்த கரைசலையும் குறைவாக நீர்த்த கரைசலையுமோ பொருத்தமான சவ்வினால் பிரித்தால் கரைப்பான் கரைசலை நோக்கிப் பாய்வதையும் அல்லது அதிகமாக நீர்த்த கரைசலிலிருந்து குறைவாக நீர்த்த கரைசலை நோக்கிக் கரைப்பான் பாய்வதையும் ஊடுபரவல் என விவரிக்கலாம். ஊடுபரவல் கரைப்பானின் பாயுந்தன்மையைத்தான் குறிக்கும். கரைப்பானை நீரை மட்டும் புக விட்டுவிட்டுக் கரைபொருளை நிறுத்திவைக்கும் குணம் சவ்வுக்குண்டு. இவ்வகைச் சவ்வுகளுக்கு ஒரு கூறு புகவிடும் சவ்வுகள் (semi permeable membranes) எனப் பெயர்

படத்தில் காட்டியபடி (படம்-40) நீண்ட அடித் தண்டையுடைய புனலின் வாயை விலங்குச் சவ்வினால் மூடி, அடர்ந்த சக்கரைக் கரைசலை விட்டு, தொட்டியிலுள்ள தண்ணீரில் அமுக்கிவைத்து ஊடுபரவல் முறையை எளிதில் விளக்கலாம். தண்டுக் குழாயிலுள்ள திரவத்தின் நீர்நிலையழுத்தம் (hydrostatic pressure) நீர் மேலெழுவதைத் தடுத்து நிறுத்தும் வரை மேலே ஏறிக் கொண்டேயிருக்கும். ஒரு கூறு புகவிடும் சவ்வின் வழியாகக் கரைப்பான் புகுந்து கரைசலுக்குச் செல்லும் தன்மையை ஊடுபரவல் காரணமாக எதிர்த்து நிற்கும் அழுத்தம் செயல்படுவதை இச் சாதனம் காட்டுகிறது. இவ் வழுத்தத்திற்குத்தான் கரைசலின் ஊடுபரவலழுத்தம் என்று பெயர்.




படம்-40

**இதன் வரையறை :** கரைப்பானையும் கரைசலையும் பூரண

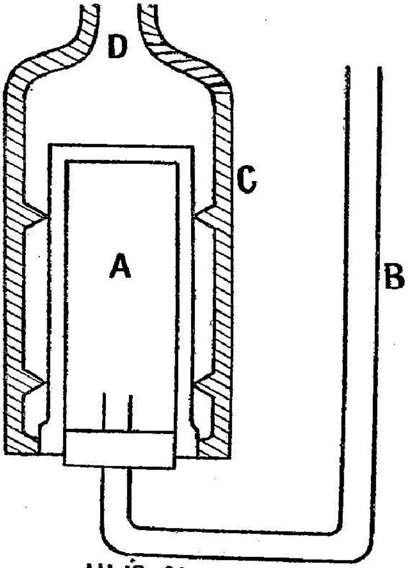
மான ஒரு கூறு புகவிடும் சவ்வால் பிரிக்கப்பட்ட நிலையில் கரைப்பான் கரைசலுடன் கலக்காமல் தடுத்து நிறுத்த கரைசலின் மேல் பிரயோகிக்கப்படும் வெளியழுத்தம் ஊடுபரவலழுத்தம் எனப்படும்.

படத்தில் காட்டிய சாதனத்தைக் கொண்டு கரைசலின் ஊடுபரவலழுத்தத்தின் சரியான அளவைத் திருப்தியாக அளக்க முடியாது. முதலாவதாகக் கரைப்பான் கரைசலுக்குள் புகுவதால் அதன் அடர்வு மாறிவிடுகிறது. இரண்டாவதாக விலங்குகளின் சவ்வுகள் முற்றிலும் ஒரு கூறு புகவிடும் சவ்வுகளாகச் செயல்படுவதில்லையாதலால், அலட்சியம் செய்யமுடியாத பிரச்சினை உண்டாகிவிடுகிறது. ஊடுபரவலழுத்தத்தைச் சரியாக அளந்து காணுவதற்கு முற்றிலும் ஒரு கூறையே புகவிடும் சவ்வு தேவைப்படுகிறது. டிராபு (Traube) என்பவர், காப்பர் ஃபெர்ரோ சயனைடைச் செயற்கை ஒரு கூறு புகவிடும் சவ்வாகப் பயன்படுத்தலாமென்று கண்டார். இன்றும் இதுதான் இக் காரியத்திற்கு மற்றெல்லாவற்றையும் விட உயர்ந்த பொருளாகக் கருதப்படுகிறது.

### ஊடு பரவலழுத்தமும் அதை அளக்கும் முறைகளும்

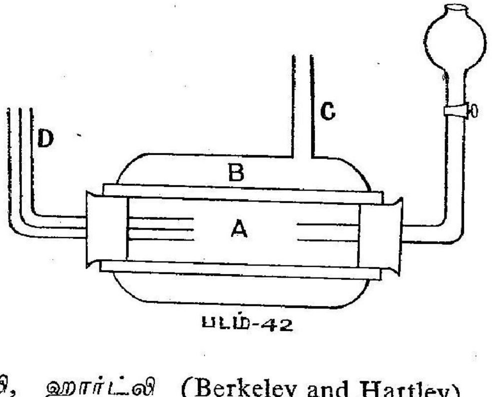
காப்பர் ஃபெர்ரோசயனைடை ஒரு கூறு புகவிடும் சவ்வாகப் பயன்படுத்தலாமென்று டிராபு சொன்னதைத் தொடர்ந்து ஃபெஃப்ஃபர் (Pfeffer) என்னும் விஞ்ஞானி பல கரைசல்களுக்கு ஊடு பரவலழுத்தத்தின் சரியான அளவுகளைக் கண்டறிந்தார். நுண்துளை மலிந்த ஒரு குழாயின் ஒரு புறத்திலிருந்து காப்பர் சல்ஃபேட்டையும் மறுபுறத்திலிருந்து பொட்டாசியம் ஃபெர்ரோ சயனைடையும் விரவவிட்டுச் சவ்வைத் தயார் செய்தார். இந்த இரு கரைபொருள்களும் நுண் துளை மலிந்த குவளையின் சுவரில் ஒன்று கூடி வினைபுரிந்து கிடைத்த காப்பர் ஃபெர்ரோசயனைடு நுண்துளைகளை நிரப்பியது. மோர்ஸ், ஃபிரேசர் (Morse and Frazer) ஆகிய இரு விஞ்ஞானிகளும் காப்பர் மற்றும் ஃபெர்ரோ சயனைடு அயனிகளை மின்னோட்டத்தால் நுண்துளை மலிந்த குவளையின் சுவருக்குத் தள்ளிவிட்டு, காப்பர் ஃபெர்ரோசயனைடு தயாரிக்கும் முறையில் முன்னேற்றம் கண்டார்கள். இவ்வகையில் தயார் செய்த சவ்வுகள் சுமார் 270 வாயு மண்டல அழுத்தத்தையும் தாங்கக்கூடியனவாக அமைந்தன. ஃபிரேஸர் என்னும் விஞ்ஞானி பயன்படுத்திய சாதனத்தைப் படம் 41 காட்டுகிறது. சுவரிலுள்ள நுண் துளைகளைக் காப்பர் ஃபெர்ரோ சயனைடால் நிரப்பப்பட்ட A என்ற குவளையிலும் அதோடு பொருத்தப்பட்ட B என்னும் குழாயிலும் நீரை நிரப்ப வேண்டும்.

நுண் துளை மலிந்த குவளையைச் சுற்றி வெண்கலத்தால் செய்த மேலுறை (C) யில் கரைசலை எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும். கரைப்பான் A யிலிருந்து B-க்குச் செல்லுவதாலுண்டாகும்



படம்-41

ஊடுபரவலழுத்தத்தை D என்னுமிடத்தில் ஓர் அழுத்தமானி யைப் பொருத்தி அளந்தறியலாம்.



படம்-42

பெர்க்லி, ஹார்ட்லி (Berkeley and Hartley) ஆகிய இரு விஞ்ஞானிகளும் ஊடு பரவல்முத்தத்தை அளக்க மற்றொரு

சரியான முறையைக் கண்டனர். A என்னும் நுண் துளைகள் மலிந்த குவளையின் சுவர்களில் (படம் 42) காப்பர் ஃபெர்ரோ சயனைடைப் படியவைத்து அதில் கரைப்பானை நிரப்பி B என்னும் கரைசல் நிறைந்த வெண்கல வெளியுறையினுள் வைத்தார்கள். ஒரு பம்பின் மூலமாக C என்னுமிடத்தில் கரைசலின் மேல் வெளியிலிருந்து அழுத்தத்தைப் பிரயோகித்தார்கள். D என்னும் அழுத்தமானியிலுள்ள நீர் மட்டம் நிலையாயிருக்குமளவிற்கு நீர் A யிலிருந்து B-க்கும் B யிலிருந்து A-க்கும் போகாமலிருக்க, பிரயோகிக்கப்படும் அழுத்தத்தைக் கணக்கெடுத்தால் அது தான் கரைசலின் ஊடுபரவலழுத்தமாகும்.

**ஊடுபரவலழுத்தத்தை ஒத்திட்டுப் பார்த்தல் — சம ஊடு பரவலழுத்தக் கரைசல்கள்** (Isotonic Solutions)

தாவரங்கள், விலங்குகள் முதலியவைகளின் செல்கள் (Cells) பெரும்பான்மையும் ஆனால் முற்றுப்பெறாத அளவு ஒரு கூறு புகவிடும் சவ்வாலானவை. இவைகளில் உப்புகள், சர்க்கரைகள் முதலிய பொருள்களின் கரைசல்கள் அடங்கி இருக்கின்றன. செல்களை அவைகளிலுள்ள கரைசல்களின் ஊடு பரவலழுத்தத்திற்குக் குறைவான ஊடு பரவலழுத்தக் கரைசல்களிலாவது அல்லது நீரிலாவது அமுக்கிவைத்தால் நீர் வெளியிலிருந்து செல்லுக்குள் போய் செல், சிறிது பருமனில் பெருகும். ஆனால், அவைகளை ஊடு பரவலழுத்தத்திற்கு, அதிகமான அளவுள்ள கரைசலில் அமுக்கிவைத்தால் நீர் வெளியேறி பருமன் சுருங்கத் தொடங்கும். ஒரு கரை பொருளின் பல அடர்வு நிலைகளிலுள்ள கரைசல்களில் ஒரு தாவர செல்லை அமுக்கி அதனால் அதன் பருமனில் ஏற்படும் மாறுதல்களைச் சோதித்து, செல்லில் சுருக்கமோ அல்லது பெருக்கமோ ஏற்படுத்தாத கரைசலைத் தேர்ந்தெடுத்துவிடலாம். இக் கரைசலின் ஊடு பரவலழுத்தமும் செல்லிலுள்ள கரைசலின் ஊடு பரவலழுத்தமும் ஒன்றாயிருப்பதனால் இவ்விரு கரைசல்களுக்கும் சமவூடு பரவலழுத்தக் கரைசல்கள் எனப் பெயர். இவ்வகையில் அதே செல்லைப் பயன்படுத்திப் பல பொருள்களின் கரைசல்களைப் பரிசோதித்து, சமவூடு பரவலழுத்தங்களைக் கொண்ட பல கரைசல்களைப் பெறலாம். இவைகளில் ஒரு கரைசலின் ஊடுபரவலழுத்தத்தை அளந்து கண்டோமானால் மற்றவைகளும் இதே ஊடு பரவலழுத்தத்தைக் கொண்டவை எனக் கணக்கிடலாம். செல்களின் சவ்வுகள் ஒரு கூறு புகவிடும் தன்மையை முற்றிலும் பெறாமலிருப்பதால், இது அவ்வளவு சரியான முறை என்று சொல்ல முடியாது.

**ஊடுபரவலழுத்தங்களை அளத்தலால் கண்ட முடிவுகள்**

ஃபெஃப்ஃபர் என்ற விஞ்ஞானி, சர்க்கரை, குளுக்கோஸ், பொட்டாசியம் நைட்ரேட் முதலிய கரைசல்களின் ஊடுபரவலழுத்தத்தை அளந்தாரெனினும் சர்க்கரைக்கு அவர் கண்ட முடிவுகள் சரித்திரப் பிரசித்தி பெற்றவைகளாகிவிட்டன. 15°C வெப்ப நிலையில் ஊடுபரவலழுத்தத்திற்கும் கரைசலின் அடர்வுக்குமுள்ள அவர் கண்ட தொடர்பைக் கீழ்க் காணும் பட்டியலில் காணலாம்:

**சர்க்கரைக் கரைசலின் ஊடுபரவலழுத்தங்கள்**

| அடர்வு (C) சதவிகிதம் | ஊடுபரவ லழுத்தம் $\pi$ | விகிதம் $\pi/C$ |
|---|---|---|
| 1 | 535 மி.மீ. | 535 |
| 2 | 1016 மி.மீ. | 508 |
| 4 | 2082 மி.மீ. | 521 |
| 6 | 3075 மி.மீ. | 513 |

ஊடுபரவலழுத்தம் கரைசலின் அடர்வு இவைகளின் விகிதங்கள் கடைசி வரியில் அநேகமாக மாருத நிலையிலிருப்பதால், திட்ட வெப்ப நிலையில் ஊடுபரவலழுத்தமும் கரைசலின் அடர்வும் நேர் விகிதச் சமமாக இருக்கின்றன என்ற முடிவு வெளியாகிறது. கணித முறையிலெழுதினல் $\pi \propto C$ அல்லது

$$\frac{\pi}{C} = \text{மாறிலி.}$$

வெப்ப நிலை மாற்றத்தின் விளைவு கீழ்வரும் பட்டியலில் காணப்படுகிறது. ஃபெஃப்ஃபர் ஒரு சதவிகித கரைசலைக் கொண்டு கண்ட முடிவுகளிவை.

**ஊடுபரவலழுத்தமும் கரைசலின் வெப்ப நிலைகளும்**

| வெப்பநிலை T°A | ஊடுபரவ லழுத்தம் $\pi$ | விகிதம் $\pi/T$ |
|---|---|---|
| 280° A | 505 மி.மீ. | 1·80 |
| 286·9°A | 525 மி.மீ. | 1·83 |
| 295·2°A | 548 மி.மீ. | 1·85 |
| 309·2°A | 567 மி.மீ. | 1·83 |

இம் முடிவுகளின்படி ஊடுபரவலழுத்தம் வெப்ப நிலையை ஒட்டி கூடிக்கொண்டே போவது தெரிகிறது. ஆகையால், ஊடு பரவலழுத்தமும் வெப்ப நிலையும் நேர்விகிதச் சமமாயிருக்கின்றன. கணித முறையில் எழுதினால் $\pi \propto T$ அல்லது $\frac{\pi}{T}$ = மாறிலி.

வான்ட்ஹாஃப் என்னும் விஞ்ஞானி கரைசல்களின் பண்புகளுக்கும் வாயுக்களின் பண்புகளுக்கும் நெருங்கிய தொடர்பு இருப்பதை ஃபெஃப்ஃபரின் முடிவுகள் காட்டுகின்றன என்ற உண்மையை வெளியிட்டார். 'C' என்பது கரைசலின் அடர்வை ஓர் அலகு மோல் எண்ணிக்கையில் காட்டினால் V என்பது அதே பருமனில் ஒரு மோல் கரைபொருளைக் கொண்ட கரைசலைக் குறிக்குமானால் $C = \frac{1}{V}$ ஆகும். ஆகையால் $\frac{\pi}{C}$ = மாறிலி அல்லது $\pi V$ = மாறிலி. இம் முடிவு வாயுக்களின் அழுத்தத்திற்குப் பதில் கரைசல்களின் ஊடுபரவலழுத்தத்தைப் புகுத்தினால், வாயுக்களுக்குள்ள பாயில் விதியை ஒத்திருக்கிறது. மற்றும் வெப்ப நிலைக்கும் ஊடுபரவலழுத்தத்திற்குமுள்ள தொடர்பு வாயுக்களுக்கு சார்ல்ஸ் விதியைப் போலக் கரைசல்களுக்கு இம் முடிவு அமைகிறது. இரு சமன்பாடுகளையும் ஒன்று சேர்த்தால், வாயுச் சமன்பாட்டைப் போலவே இங்கும் $\pi V = kT$ என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

திட்ட வெப்ப நிலையில் ஒரு கரைசலின் ஊடுபரவலழுத்தத்தையும் பருமனையும் மேற்கண்ட சமன்பாட்டில் புகுத்திப் பார்த்ததில் இச் சமன்பாட்டிலுள்ள மாறிலியின் மதிப்பும் வாயு மாறிலியின் மதிப்பும் சிறிதும் வேறுபடாமல் சமமாக அமைந்துள்ளன. வான்ட் ஹாஃபின் நீர்த்த கரைசல் சமன்பாடு என்று சொல்லும் $\pi V = kT$ யானது, வாயுக்களின் சமன்பாடான $PV = RT$ யை எல்லா வகைகளிலும் ஒத்திருக்கிறது. ஆகையால், $k = R$ அல்லது நீர்த்த கரைசல் சமன்பாடாவது $\pi V = RT$.

C என்னும் கரைசலின் அடர்வு $\frac{1}{V}$ ஆக இருப்பதால், இந்தச் சமன்பாட்டை $\pi = RTC$ என்று வசதிக்காக எழுதுகிறோம். பட்டியலில் கண்டபடி 280°A வெப்பநிலையில் 100 கிராம் நீரில் 1 கிராம் சர்க்கரையைக் கரைத்த கரைசலின் ஊடுபரவலழுத்தம் 505 மி.மீ. ஆகும். Rன் மதிப்பை லிட்டர் வா.ம.அ. /டிகிரி/ மோல் என்ற அலகில் காட்டினால் $\pi$-யை வா.ம.அ.-லும் Vயை லிட்டரிலும் காட்டவேண்டும். ஒரு கிராம் சர்க்கரை 100 கிராம் நீரில் கரைந்திருக்கிறது. ஆகையால், 1 லிட்டரில் 10 கிராம்

கரைந்திருக்கும். இதை மோலில் எழுத வேண்டுமானால், சர்க்கரையின் மூலக்கூறெடை எண்ணை 342ஆல் வகுக்க வேண்டும்.

$$\text{ஆகையால் } C = \frac{10}{342} = 0{\cdot}291 \text{ மோல் /லிட்டர்}$$

$$\text{ஊடு பரவலழுத்தம் } = \frac{505}{760} \text{ வா.ம.அ.}$$

வெப்ப நிலை 280°A. ஆகையால் $R = \frac{\pi}{T \cdot C}$

$$R = \frac{505}{760} \times \frac{1}{280} \times \frac{1}{0{\cdot}0291} = 0{\cdot}0816 \text{ லிட்டர்}$$

வா.மா.அ/டிகிரி/மோல். இந்த மதிப்பையும், முன்னால் வாயு மாறிலிக்குக் கண்ட மதிப்பான 0·082வையும் ஒப்பிட்டுப் பார்த்துக் கொள்ளலாம்.

கரைசல்களின் சமன்பாட்டிலுள்ள R என்ற மாறிலியின் மதிப்பும் வாயு மாறிலியின் மதிப்பும் ஒன்றாயிருப்பதால் இச் சமன்பாடுகளைப் பயன்படுத்திக் கரைசல்களின் ஊடுபரவலழுத்தங்களைக் கணக்கிடலாம். மாறாக, கரைசல்களின் ஊடுபரவலழுத்தங்களைக் கண்டறிந்தால் அவைகளிலுள்ள கரைபொருள்களின் மோல் அடர்வுகளைக் கணக்கிடலாம். அதாவது கரைபொருள்களின் மூலக்கூறெடை எண்களைக் கணக்கிடலாம். கரைசல்களுக்கும் வாயுக்களுக்கும் ஒரே விதிகள் பொருந்துவதால் வாயு மூலக்கூறுகள் வாயுவில் பரவியிருக்கும் வகையிலும் கரைபொருள் மூலக்கூறுகள் கரைசலில் பரவியிருக்கும் வகையிலும் மிகத் தெளிவான ஒற்றுமையிருப்பது புலனாகிறது. உண்மையில் நீர்த்த கரைசலின் ஊடுபரவலழுத்தமும் கரைபொருள் அதே வெப்ப நிலையிலும் கரைசலின் பருமனளவிலுமுள்ள வாயுவாக மாறினால் அதன் அழுத்தமும் சமமாகத்தான் இருக்கும்.

ஒரு மோல் வாயு 0°C வெப்ப நிலையிலும் ஒரு வாயு மண்டல அழுத்தத்திலும் 22·4 லிட்டர் பருமனளவு இருக்குமாகையால், ஒரு மோல் கரைபொருள் 0°C வெப்ப நிலையில் 22·4 லிட்டர் கரைசலில் கரைந்திருக்குமானால் அக் கரைசலின் ஊடு பரவலழுத்தம் ஒரு வாயு மண்டல அழுத்தமாக இருக்கும். கரைபொருள் எதுவாயிருப்பினும் சரி, நீர்த்த கரைசலாகவும், மூலக்கூறுகள் இணையாமலும் அல்லது பிரியாமலுமிருந்தால் இவ் விதி

பொருந்தும். வாயுக்களுக்கு அவாகாட்ரோ விதி பொருந்துவது போல் கரைசல்களுக்குக் கீழ்க்கண்ட விதி பொருந்தும். அவ்விதியாவது: சமவெப்ப நிலையையும் சம பருமனையும் கொண்ட சம மோலார் அடர்வுள்ள கரைசல்களின் ஊடுபரவலழுத்தங்கள் சமமாயிருக்கும்.

ஆவியழுத்தக் குறைவு, கொதிநிலையுயர்வு, உறைநிலைத் தாழ்வு முதலியவைகளைப் போலவே கரைசலின் ஊடு பரவலழுத்தமும் கரைபொருளின் நுண் துகள்களின் எண்ணிக்கையைப் பொறுத்த ஒரு தொகைசார் பண்பாகும்.

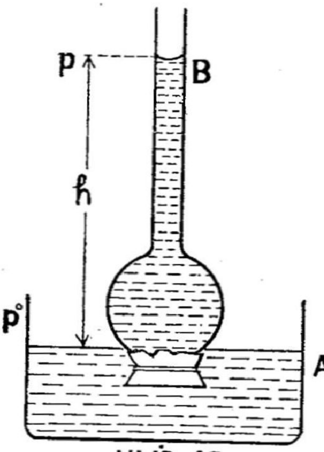
உண்மையில் புரோட்டின்கள், மாவுப் பொருள்கள் (Carbohydrates), பலபடிப் பொருள்கள் (Polymers) இவைகளின் சிக்கலான மூலக்கூறெடை எண்கள், இப் பொருள்களின் கரைசல்களுக்குள்ள ஊடுபரவலழுத்தத்தை அளந்துதான் கணக்கெடுக்கப்படுகின்றன. இவைகளின் மூலக்கூறெடை எண்கள் மிக அதிகமாக இருப்பதாலும் கரைதிறன் மிகக் குறைவாக இருப்பதாலும் கரைசல்களில் கரைபொருள்களின் மோல் பின்னங்கள் மிகச் சிறிதாக இருக்கின்றன. ஆகையால், ஆவியழுத்த இறக்கம், கொதிநிலையேற்றம், உறை நிலைத் தாழ்வு இவைகளின் மதிப்பு மிகக் குறைவாக இருப்பதால் சரியான அளவுகளைக் கண்டறிய முடிவதில்லை. ஆனால், இவைகளின் ஊடுபரவலழுத்தம் கணிசமான அளவு இருப்பதால் கண்டறிய முடியும். ஆகையால், இம்முறையை இப் பொருள்களின் மூலக்கூறெடை எண்களைக் கணக்கிடப் பயன்படுத்துகிறார்கள்.

### ஆவியழுத்தத் தாழ்விற்கும், ஊடுபரவலழுத்தத்திற்குமுள்ள தொடர்பு

வாண்டஹாஃப் என்னும் விஞ்ஞானி, ஆவியழுத்த இறக்கமும் ஊடுபரவலழுத்தமும் நேர்விகிதச் சமமாயிருக்கின்றன என்ற உண்மையை வெளியிட்டு ரௌல்ட் விதியின் அறிமுறை முக்கியத்துவத்தை வெளிப்படுத்தினர். இரண்டிற்குமுள்ள தொடர்பைக் கீழ்க்கண்ட தர்க்க முறையிலடையலாம்.

படத்தில் (படம்-43) காட்டியபடியுள்ள ஒரு குழாயில் கரைசலையெடுத்து வாயை ஒரு கூறு புகவிடும் சவ்வினுல் மூடியிருப்பதாகக் கொள்வோம். கரைப்பான் சவ்வின் மூலமாகக்

குழாயினுள் புகுந்து, கரைசலின் மட்டம் சம நிலை வரும் வரை மேலே போகும். கரைசலில் மேல் தளமட்டம் கரைப்பானின் மேல் தளமட்டத்திற்கு மேல் h செ.மீ. இருப்பதாகவும், $p^\circ$, p என்பன முறையே கரைப்பான், கரைசல் இவைகளின் ஆவியழுத்தங்களாகவும் கொள்வோம். மற்றும் இச் சாதனத்தைப் பெரிய மூடி கொண்டு கவிழ்த்து உள்ளிருக்கும் காற்று முற்றிலும் வெளியேற்றப் பட்டதாகக் கொள்வோம்.



படம்-43

கரைசலின் மேல்தள மட்டத்தில் ஆவியழுத்தம் = p, கரைப்பானின் தள மட்டத்தில் ஆவியழுத்தம் = $p^\circ$ ஆகையால் $p^\circ - p = hd$ ......(1), இங்கு d என்பது ஆவியின் அடர்த்தியாகும். கரைசலின் ஊடு பரவலழுத்தம் $\pi = hs$. இங்கு s என்பது கரைசலின் அடர்த்தியாகும். ஆகையால் $h = \frac{\pi}{S}$ ··· (2)

ஆவியினடர்த்தி $d = \frac{M}{V}$ ...... (3) இங்கு M என்பது கரைப்பானின் மூலக்கூறெடை எண், V என்பது ஒரு மோல் ஆவியின் பருமன்.

வாயுச் சமன்பாட்டின்படி $p^\circ V = RT$ ஆகையால்

வாயுவின் பருமன் $V = \frac{RT}{p^\circ}$ ...... (4).

மூன்ருவது சமன்பாட்டில் V-ன் மதிப்பைப் புகுத்திஞல்.

$$d = \frac{M}{V} = \frac{Mp^\circ}{RT} \quad ...... (5)$$

h, d இவைகளின் மதிப்புகளை முதலாவது சமன்பாட்டில் புகுத்திஞல், $p^\circ - p = \frac{\pi}{s} \cdot \frac{Mp^\circ}{RT}$ என்ருகிறது.

அல்லது $\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = \frac{M\pi}{sRT}$.

கரைசல் நீர்த்ததாக இருந்தால், கரைசலின் அடர்த்தியும் கரைப்பானின் அடர்த்தியும் சமமென்று கொள்ளலாம்.

ஆகையால், திட்ட வெப்ப நிலையில் s, M, R, மற்றும் T ஆகியவை கள் மாறிலியாகின்றன.

$$\text{ஆகையால்,}\ \frac{p^\circ - p}{p^\circ} \propto \pi\ \text{என்று எழுதலாம்.}$$

அதாவது, தழுவிய ஆவியழுத்தத் தாழ்வும் ஊடு பரவலழுத்தமும் நேர்விகிதச் சமமாயிருக்கின்றன.

ஆவியழுத்தத் தாழ்வு, கொதிநிலையுயர்வுடனும், உறைநிலைத் தாழ்வுடனும் நேர்விகிதச் சமமாக இருப்பதை முன்பே கண்டோமாதலால், ஊடுபரவலழுத்தமும் இப் பண்புகளும் நேர் விகிதச் சமமாயிருக்கவேண்டுமென்று தெரிகிறது.

**மாதிரிக் கணக்கு 1**

26°C வெப்ப நிலையில் மூலக்கூறெடை 180 ஆகவுள்ள ஒரு தெவிட்டிய நீர்க்கரைசலின் ஊடுபரவலழுத்தம் 0·516 வா.ம.அ. கரைபொருளின் கரைதிறனை இவ் வெப்ப நிலையில் லிட்டருக்கு எத்தனை கிராம்கள் எனக் கணக்கிடுக.

நீர்த்த கரைசல் சமன்பாடாவது $\pi = RTC$.

இங்கு $\pi = 0·516$ வா.ம.அ, $R = 0·082$ லிட்டர் வா.ம.அ/டிகிரி/மோல், $T = 273 + 26 = 299°A$, $C = ?$

$$0·516 = 0·082 \times 299 \times C$$

$$\text{அல்லது}\ C = \frac{0·516}{0·082 \times 299} = 0·0214.$$

அதாவது, ஒரு லிட்டரில் 0·0214 மோல் கரைந்திருக்கிறது, இதைக் கிராமில் காட்ட 180ஆல் பெருக்க வேண்டும் ஆகையால்.

கரைதிறன் லிட்டருக்கு $180 \times 0·0214 = \mathbf{3·784}$ கிராம்கள்

**மாதிரிக் கணக்கு 2**

மூலக்கூறெடை 342 ஆகவுள்ள சர்க்கரையின் 3·42 சதவிகிதம் கரைந்த கரைசலும், 5·96 சதவிகிதம் ராஃபினோஸ் சர்க்கரை கரைந்த கரைசலும் சமவூடு பரவலழுத்த முள்ளவைகளாக (isotomic solutions) இருக்கின்றனவென்றால், ராஃபினோஸின் மூலக்கூறெடை எண்ணைக் கணக்கிடு.

இரு கரைசல்களின் ஊடுபரவலழுத்தங்களும் சமமாய் இருப்பதால் அவைகளின் மோலார் அடர்வுகள் சமமாயிருக்க வேண்டும். அதாவது, $C_1$,$C_2$ என்பன அவைகளின் மோலார் அடர்வுகளாகவும், $M_1$, $M_2$ அவைகளின் மூலக்கூறெடை எண் களாகவும் கொள்வோம். 100கிராம் கரைப்பானில் 3·42 கிராம் சர்க்கரை கரைந்திருக்கிறது. 1000 கிராம் கரைப்பானில் $3{\cdot}42\times10=34{\cdot}2$ கிராம்கள் உள்ளன. அதே விதமாக 1000 கிராம் கரைப்பானில் $5{\cdot}96\times10=59{\cdot}6$ கிராம்கள் ராஃபினோஸ் சர்க்கரை கரைந்துள்ளது. ஆகையால்,

$$C_1 = \frac{34{\cdot}2}{342};\ C_2 = \frac{59{\cdot}6}{M_2} \text{ இதனால்}$$

$$\frac{34{\cdot}2}{342} = \frac{59{\cdot}6}{M_2} \text{ அல்லது } M_2 = \frac{59{\cdot}6\times342}{34{\cdot}2} = 596.$$

ராஃபினோஸின் மூலக்கூறெடை எண் = 596

## குறிக்கோள்நிலைக் கரைசல்களும் குறிக்கோள் நிலையில்லாத கரைசல்களும்: விபரீதமான மூலக்கூறெடை எண்கள் (Abnormal Molecular Weights)

பொதுவாக மேற்கூறிய நான்கு முறைகளிலும் கண்ட மூலக் கூறெடை எண்கள் எதிர்பார்த்த முடிவுக்குச் சரியாயிருப்பதால் நாம் பயன்படுத்திய சமன்பாடுகளெல்லாம் பிழையற்றனவாக இருக்கவேண்டும் என்பது புலப்படுகிறது. ஆனால், சில சமயங்களில் கரைசல்கள் நீர்த்த நிலையிலுள்ளபோதுகூட முடிவுகள் சரியான மதிப்புகளைவிட்டு விலகிவிடுவதைக் காண்கிறோம். கரைசல் குறிக்கோள் நிலையைவிட்டு விலகும் போது இம் மாறுதல்கள் ஏற்படுகின்றன.

குறிக்கோள் நிலையைவிட்டுக் கரைசல்கள் விலகுவதற்கு ஒரு காரணம், கரைசலில் கரைபொருள்களின் மூலக்கூறுகள் சாதாரண நிலைகளில் இருப்பதில்லை. அதாவது, ஒன்றுக்கு மேற் பட்ட மூலக்கூறுகள் ஒன்ருக இணைந்துவிடுவது ஒரு காரணம். இச் சூழ்நிலைகளில் மோல் எண்களோ அல்லது மோல் பின்ன எண்களோ சாதாரண மூலக்கூறெடை எண்களை வைத்துக் கணக் கெடுக்கும் எண்களுக்குச் சமமாயிருப்பதில்லை. ஆகையால், அப்படிப்பட்ட கரைசல்களுக்கு ரௌல்ட் விதி பொருந்தாதது

போல் தோன்றும். உதாரணமாக, அஸெட்டிக் அமிலம், பென்ஸாயிக் அமிலம் போன்ற கார்பாக்ஸாலிக் அமிலங்களின் மூலக்கூறெடை எண்களை பென்ஸீன் திரவத்தில் கணக்கிடும் போது அவைகளின் மதிப்பு இருமடங்காக இருப்பதைப் பார்க்கலாம். இம்முடிவைக் கொண்டு பார்த்தால் இவ்வமிலங் களின் மூலக்கூறுகள் இரண்டிரண்டாக இணைந்திருப்பது புலப்படுகிறது.

எளிதில் மின் பகுபொருள்களான அமிலங்கள், காரங்கள், உப்புகள் இவைகளின் கரைசல்களைச் சோதனையிடும்பொழுது முற்றிலும் வேறுபட்ட, குறிக்கோள் நிலையிலிருந்து விலகிய கரைசல்கள் கிடைக்கின்றன. நீர் கரைப்பானுயிருக்கும்பொழுது இவ்வகைப் பொருள்களின் மூலக்கூறெடை எண்கள் எதிர் பார்ப்பதைவிட மிகக் குறைவாயிருக்கின்றன. கரைசலின் அடர்வு குறையக்குறைய, அதாவது, நீர்த்தல் பெருகப் பெருக மூலக்கூறெடை எண்களின் மதிப்புக் குறைந்துகொண்டே வந்து ஒரு வரம்பில் நின்றுவிடுகிறது. சோதனைகளில் கண்ட மதிப்புகளுக்கும் கணக்கிடப்பட்ட மதிப்புகளுக்கும் ஒற்றுமை காணவேண்டி, வான்ட் ஹாஃப் என்னும் விஞ்ஞானி, நீர்த்த கரைசல் சமன்பாட்டில் 'i' என்ற குணகத்தைப் புகுத்தினர். வான்ட் ஹாஃப் குணகத்தைப் புகுத்திய சமன்பாடாவது $\pi V = iRT$ என்பதாகும். இக் குணகத்தின் மதிப்பு, அறிமுறை (Theoretical) மூலக்கூறெடை எண்ணுக்கும் ($M_0$), சோதனையில் கண்ட மூலக்கூறெடை எண்ணுக்கும் (M) உள்ள விகிதமாகும். அதாவது, $i = \frac{M_0}{M}$. இதை ஆவியமுத்தக் குறைவு அல்லது கொதிநிலை ஏற்றம் அல்லது உறைநிலை இறக்கம் அல்லது ஊடுபரவல் அழுத்தம் இவைகளின் சோதனை முறையில் கண்ட மதிப்புகளுக்கும், இப்பண்புகளின் அறிமுறை மதிப்பு களுக்குமுள்ள விகிதமாகவும் கொள்ளலாம். ஆகையால், $\Delta$ என்பது மேற்சொன்ன நான்கு தொகைசார் பண்புகளின் சோதனைமுறை மதிப்பாகவும், $\Delta 0$ என்பது அவைகளின் அறி முறை மதிப்பாகவும் கொண்டால், வரையறைப்படி $\frac{\Delta}{\Delta 0} = \frac{M_0}{M}$ என்ற சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

NaCl, KCl, $MgSO_4$ போன்ற ஈருறுப்புகள் கொண்ட உப்பு களுக்கு வான்ட் ஹாஃப் குணகத்தின் மதிப்பு நீர்த்த கரைசல் களில் 2ஐ நெருங்கும். மூன்று உறுப்புகளைக் கொண்ட $K_2SO_4$, $CaCl_2$ போன்ற i-ன் மதிப்பு 3ஐ நெருங்கும்.

அர்ரீனியஸ் கொள்கையைப் (அத்தியாயம் 7) பயன்படுத்தி, உப்பின் பிரிகை வீதத்தை (degree of dissociation), அதாவது, மொத்தத்தில் எந்தப் பின்ன அளவு பிரிகை புரிகிறது என்பதைக் கணக்கிடலாம். இக்கொள்கையின்படி எல்லா அமிலங்களும், காரங்களும், உப்புகளும் நீரில் கரைந்தால் அயனிகளாகப் பிரிகின்றன.

$a$ என்பது பிரிகை வீதமாகவும், Z என்பது ஒரு மூலக்கூறு பிரிந்தால் கிடைக்கும் அயனிகளின் தொகையாகவும் கொண்டால், கரைசலில் மூலக்கூறுகள் பிரியாதிருந்தால் எத்தனை துகள்கள் கிடைக்குமோ அதைப்போல் $(1-a+Za)$ மடங்கு துகள்கள் பிரிந்திருந்தால் கிடைக்கும். ஆகையால்,

$$i = \frac{1-a+Za}{1} \text{ அல்லது } a = \frac{i-1}{Z-1}.$$

**மாதிரிக் கணக்கு** *1*

20°C வெப்ப நிலையில் 0·1 M மாணிட்டால் கரைசலின் ஆவியழுத்தம் நீரின் அழுத்தத்தைவிட 0·0311 மி.மீ. குறைவாகவும், 0·1 M பொட்டாசியம் குளோரைடு கரைசலின் ஆவியழுத்தம் நீரினுடையதைவிட 0·0574 மி.மீ. குறைவாகவும் உள்ளன. பொட்டாசியம் குளோரைடின் பிரிவு வீதமென்ன ?

இரு கரைசல்களின் வெப்ப நிலையும் அடர்வு நிலையும் சமமாயிருப்பதால், பொட்டாசியம் குளோரைடு பிரிகை புரியாத கரைசலின் ஆவியழுத்தக் குறைவு மாணிட்டால் கரைசலின் ஆவியழுத்தக் குறைவிற்குச் சமமாயிருக்க வேண்டும். ஆகையால், வான்ட் ஹாஃப் குணகமான

$$i = \frac{\text{சோதனையில் கண்ட ஆவியழுத்தத் தாழ்வு}}{\text{அறிமுறையில் கண்ட ஆவியழுத்தத் தாழ்வு}}$$

$$= \frac{0{\cdot}0574}{0{\cdot}0311} = 1{\cdot}846.$$

KCl என்பது ஈருறுப்புகள் கொண்ட உப்பாகையால் Z = 2.

ஆகையால், $a = \frac{1{\cdot}846 - 1}{2 - 1} = 0{\cdot}846$ அல்லது 84·6 %

பொட்டாசியம் குளோரைடின் பிரிவு வீதம் = 0·846 அல்லது 84·6 % .

**மாதிரிக் கணக்கு 2**

27°C வெப்ப நிலையில் N/2 சோடியம் குளோரைடு கரைசல் 75% பிரிவு வீதத்தைக் கொண்டிருக்கிறது. கரைசலின் ஊடுபரவலழுத்தம் என்ன ?

கரைசலின் அறிமுறை ஊடுபரவல் அழுத்தத்தை வாயு மண்டல அழுத்தத்தில் பின்வரும் சமன்பாட்டைக் கொண்டு கணக்கிடலாம்: $\pi V = nRT$. இங்கு n என்பது ஒரு லிட்டரிலுள்ள கரைபொருளின் மோல் எண்களாகும். இக்கணக்கில் $n = \frac{1}{2}$. R, T இவைகளின் மதிப்புகளைச் சமன்பாட்டில் புகுத்தினுல்,

$$\pi \times 1 = 0{\cdot}5 \times 0{\cdot}082 \times 300 = 6{\cdot}15 \text{ வா. ம. அ.}$$

வான்ட் ஹாஃப் குணகம்

$$i = \frac{\text{சோதனையில் கண்ட ஊடுபரவலழுத்தம்}}{\text{அறிமுறை ஊடுபரவலழுத்தம்}};$$

மற்றும் $\alpha = \frac{i-1}{Z-1}$; இங்கு $\alpha = 0{\cdot}75$, $Z = 2$.

ஆகையால், $0{\cdot}75 = \frac{i-1}{1}$ அல்லது $i = 1{\cdot}75$.

ஆகையால், சோதனை முறை ஊடுபரவலழுத்தம்

$$= 6{\cdot}15 \times 1{\cdot}75 = 10{\cdot}76 \text{ வா. ம. அ.}$$

**மாதிரிக் கணக்கு 3**

0·01 மோலால் பொட்டாசியம் ஃபெர்ரி சயனைடு கரைசலின் உறைநிலை — 0·062°C. இந்த அடர்வு நிலையில் அவ்வுப்பின் பிரிவு வீதம் எவ்வளவு? நீருக்கு மோலால் உறைநிலை மாறிலி = 1·86.

உப்பின் அறிமுறை மூலக்கூறெடை எண் = 329·1.

சோதனையில் கிடைக்கும் மூலக்கூறெடை எண்

$$M = kf \cdot \frac{1000\ w_2}{w_1\ \Delta T}$$

$$= \frac{1{\cdot}86 \times 1000 \times 3{\cdot}291}{1000 \times 0{\cdot}062}.$$

$$\text{வான்ட் ஹாஃப் குணகம் } i = \frac{\text{அறிமுறை மூலக்கூறெடை எண்}}{\text{சோதனை மூலக்கூறெடை எண்}}$$

$$= \frac{329 \cdot 1 \times 1000 \times 0 \cdot 062}{1 \cdot 86 \times 1000 \times 3 \cdot 291} = 3 \cdot 33.$$

இப்பொழுது $a = \frac{i-1}{Z-1}$; இங்கு $Z = 4$.

ஆகையால், $a = \frac{3 \cdot 33 - 1}{4-1} = \frac{2 \cdot 33}{3} = 0 \cdot 78.$

உப்பின் பிரிவு வீதம் $= 0 \cdot 78$ அல்லது 78%.

## பயிற்சி

1. 50 கிராம் ஈத்தைல் ஆல்க்கஹாலில் 1·75 கிராம் ஆவியாகாத கரைபொருளைக் கரைத்து, உலர்ந்த காற்றைச் செலுத்திய பிறகு சுத்தமான ஈத்தைல் ஆல்க்கஹாலில் செலுத்தியதில், கரைசலில் 0·875 கிராம் எடைகுறைவும், ஆல்க்கஹாலில் 0·0241 கிராம் எடைகுறைவும் ஏற்பட்டன. கரைபொருளின் மூலக் கூறெடை எண் என்ன?

(விடை : 60·12) (டெல்லி—1953)

2. 50°C வெப்ப நிலையில், 100 கிராம் நீரில் 18·2 கிராம் யூரியா கரைந்த கரைசலின் ஆவியழுத்தக் குறைவு =5 மி.மீ. யூரியாவின் மூலக்கூறெடை எண் என்ன? 50°C வெப்ப நிலையில் சுத்த நீரின் ஆவியழுத்தம் = 92 மி.மீ.

(விடை: 60·28) (டெல்லி—1955)

3. 0°C வெப்பநிலையில் சுத்த நீரின் ஆவியழுத்தம் = 4·62 மி.மீ. அதே வெப்பநிலையில் 2·28 கிராமை 100 கிராம் நீரில் கரைத்த கால்சியம் குளோரைடு கரைசலின் ஆவியழுத்தம் 5·84 மி.மீ. உப்பின் பிரிகை வீதத்தைக் கணக்கிடு.

(விடை : 0·554) (பனாரஸ்—1956)

4. 25°C வெப்பநிலையில் சுத்த நீரின் ஆவியழுத்தம் 23·76 மி.மீ. 0·171 கிராம் சர்க்கரையை 900 கிராம் நீரில் கரைத்த கரைசலின் ஆவியழுத்தம் என்ன?

(விடை : 23·7597 மி.மீ.)

5. 50° வெப்ப நிலையில் மீத்தைல் ஆல்க்கஹாலின் ஆவியழுத்தம் 400 மி.மீ. 0·5 மோல் சக்கரையை 2·0 மோல் ஆல்க்கஹாலில் கரைத்தால் அக்கரைசலின் ஆவியழுத்தம் என்ன?

(விடை: 320 மி.மீ.)

6. பென்ஸீனின் உறைநிலை 5·54°C. 2·093 கிராம் அங்ககக் கரைபொருளை 100 கிராம் பென்ஸினில் கரைத்ததில் உறைநிலை 4·44°C ஆகக் குறைந்தது. அங்ககப் பொருளின் மூலக்கூறெடை எண் என்ன? பென்ஸீனின் உறைநிலை மாறிலி Kf=5.

(விடை : 95·13) (உத்கல்—1955)

7. 27°C வெப்ப நிலையில் ஒரு நீர்க்கரைசலின் ஊடுபரவலழுத்தம் 2·463 வா. ம. அ. கரைசலின் உறைநிலை என்ன? 1000 கிராம் நீருக்கு மோலார் உறைநிலை மாறிலி = 1·87.

(விடை: 0·187°C) (நாக்பூர்—1954)

8. ஒரு கிராம் வெள்ளி நைட்ரேட்டை 50 கிராம் நீரில் கொண்ட கரைசலின் உறைநிலை—0·348°C. உப்பின் பிரிகை வீதம் என்ன? நீரின் Kf = 18·6.

(விடை : 0·59) (அலகாபாத்—1954)

9. ஒரு கிராம் ஒற்றைக் காரத்துவமுள்ள (monobasic) அமிலத்தை 100 கிராம் நீரில் கரைத்ததில், உறைநிலை 0·168°C குறைந்தது. 0·2 கிராம் அமிலம் கரைந்த கரைசல், N/10 அடர்வுள்ள 15·1 க.செ.மீ. காரக்கரைசலை நடுநிலைப்படுத்தியது. அமிலத்தின் பிரிகை வீதம் என்ன? நீருக்கு Kf=18·5.

(விடை : 0·202) (அலகாபாத்—1955)

10. 0·412 கிராம் கரைபொருளை 9·31 கிராம் பென்ஸீனில் கரைத்ததில், உறைநிலைத் தாழ்வு 2·38 ஏற்பட்டது. கரைபொருளின் மூலக்கூறெடை எண் என்ன? பென்ஸீனின் Kf=5·1.

(விடை : 96·87)

11. 18°C வெப்ப நிலையில் 0·5N சோடியம் குளோரைடின் ஊடுபரவலழுத்தம் 20·99 வா.ம.அ. உப்பின் பிரிகை வீதம் என்ன ?

(விடை : 69·8) (டெல்லி—1959)

12. 100 க.செ.மீ. நீரில் 1·732 கிராம் சேர்மத்தைக்கொண்ட கரைசலும், 100 க.செ.மீ. நீரில் 4·23 கிராம் சர்க்கரையைக் கொண்ட கரைசலும் சம ஊடுபரவலழுத்தங் கொண்டவை (isotonic solutions). சேர்மத்தின் மூலக்கூறெடை எண் என்ன?

(விடை: 140·1) (பாட்னா—1955)

13. 27°C வெப்ப நிலையில் 5% சர்க்கரைக் கரைசலின் ஊடுபரவல் அழுத்தத்தைக் கணக்கிடு.

(விடை : 3·599 வா. ம. அ.) (மதராஸ்—1955)

14. 0°C வெப்ப நிலையில் 0·1 N சோடியம் குளோரைடு கரைசலின் பிரிகை வீதம் 0·79. கரைசலின் ஊடுபரவலழுத்தம் என்ன?

(விடை: 4·014 வா. ம. அ.) (பாம்பே—1956)

15. 22°C வெப்ப நிலையில், 100 க.செ.மீ. நீரில் 4 கிராம் கரைபொருளைக் கரைத்த கரைசலின் ஊடுபரவலழுத்தம் 5·1 வா.ம.அ. கரைபொருளின் மூலக்கூறெடை எண் எவ்வளவு?

(விடை: 189) (அலிகார்—1957)

16. 0·1 M சோடியம் குளோரைடு கரைசலும், 1·1% யூரியா கரைசலும் சம ஊடுபரவலழுத்தம் கொண்டவை. சோடியம் குளோரைடின் பிரிகை வீதம் என்ன ?

(விடை : 0·83) (ஜப்பல்பூர்—1960)

17. ஒரு கிராம் நீர் ஆவியாவதற்கு உள்ளுறை வெப்பம் 539·9 காலரிகளானால், ஒரு மோல் கரைபொருளை 100 கிராம் நீரில் கரைத்தால் கொதிநிலை ஏற்றம் எவ்வளவு எனக் கணக்கிடுக.

(விடை: 5·116) (பரோடா—1954)

18. 0·4560 கிராம் காம்ப்ஃபரை 34·4 கிராம் அசிட்டோனில் கரைத்தால், கொதிநிலை ஏற்றம் எவ்வளவு எனக் கணக்கிடுக.

காம்ப்ஃபரின் மூலக்கூறெடை எண் = 152.

அசிட்டோனின் கொதிநிலை = 56·30°C.

10 கிராம் அசிட்டோனின் மோலார் கொதிநிலை மாறிலி = 17·2°.

(விடை : 56·45°C) (ஆக்ரா—1959)

19. 10% சர்க்கரைக் கரைசலின் கொதிநிலை என்ன?

(விடை : 100·152°C)

20. ஒரு கிராம் சோடியம் குளோரைடை 75 கிராம் நீரில் கரைத்தால், கரைசலின் கொதிநிலை என்ன? சோடியம் குளோரைடு முழுவதும் பிரிகை புரிந்ததாகக் கொள்ளவும்.

(விடை: 100·24°C)

21. 9·472 கிராம் காட்மியம் அயோடைடை 44·69 கிராம் நீரில் கரைத்தால், கரைசலின் கொதிநிலை = 100·305°C. ஒரு கிராம் நீரை ஆவியாக்க உள்ளுறை வெப்பம் = 536 காலரிகள். காட்மியம் அயோடைடின் மூலக்கூறெடை என்ன? இம் முடிவிலிருந்து காட்மியம் அயோடைடு மூலக்கூறுகள் கரைசலில் இருக்கும் நிலையைப் பற்றி என்ன தெரிகிறது?

(விடை : 358;

$2CdI_2 \rightleftharpoons Cd + CdI_4$)

(உஸ்மானியா — 1954)

# 6. வேதிச் சமநிலை

## (Chemical Equilibrium)

எல்லா வேதி மாற்றங்களும் இல்லாவிடினும், பல வேதி மாற்றங்கள் உடனடியாகவும் முற்றிலுமாகவும் செயல் படுகின்றன. உதாரணமாக, சோடியம் குளோரைடு, வெள்ளி நைட்ரேட்டு இவைகளின் சம அடர்வுள்ள நீர்த்த கரைசல்களைக் கலந்தால், உடனே வெள்ளிக் குளோரைடு வீழ்படிவாக மாறி, அனேகமாகக் கரைசலிலுள்ள எல்லா வெள்ளியும் குளோரினும் நீக்கப்பட்டுவிடுகின்றன. ஆனால், பல வேதி வினைகள் முற்றுப்பெறாத மாற்றங்களாக நடைபெறுகின்றன என்பது நமக்கு நன்கு தெரிந்த, நிலைநாட்டப்பட்ட ஓர் உண்மையாகும். இம் மாற்றங்கள் ஓரளவு நடந்தபின் வினைபடு பொருள்கள் கணிசமான அளவு மாற்றத்திற்குட்படாமலிருக்கும்பொழுதே நின்றுவிடுவதைப் போல் வெளிப்படையாகத் தோன்று கின்றன. குறிப்பிட்ட பல வெப்பநிலை அழுத்தம், அடர்வு இவைகளின் சூழ்நிலைத் தொகுதிகளில் மாற்றம் நின்று விடுவதாகத் தோன்றும் நிலை எப்பொழுதும் மாறுபடாமலேயே இருக்கிறது. இவ்வகை மாற்றங்களை 'மீள்வினைகள்' (Reversible reactions) எனக் கூறலாம். ஒரு வினை தன் போக்கில் இந் நிலையை அடைந்தால், அது சமநிலையை அடைந்ததாகச் சொல்வது வழக்கம்.

வேதிச் சமநிலையில், வினை, நிலைத்து நின்றுவிடுவதாகக் கொள்ளக் கூடாது. சமநிலையில் வினைபடு பொருள்கள் கூடி வினைபொருள்களைக் கொடுக்கும் வேகமும், வினைபொருள்கள் கூடி வினைபடு பொருள்களைக் கொடுக்கும் வேகமும் சமமாயிருப்ப தாகக் கொண்டால் பெரிதும் பயனுள்ள முடிவுகளைப் பெறலாம். இந்தச் சூழ்நிலைகளில் எவ்வித மாற்றங்களையும் காண முடியா தாகையால் வினை நடவாதது போல் தோன்றும். அசைவு

இல்லாத நிலையை இயங்காத சமநிலை (Static equilibrium) என்று கொள்ளுவதற்கு மாறாக இச் சமநிலைக்கு இயக்கச் சமநிலை (Dynamic equilibrium) என்று பெயரிடலாம். எல்லா வேதிச் சமநிலைகளும் பௌதிகச் சமநிலைகளும் இயக்கம் சார்ந்தவையாக இருப்பதாகச் சொல்வது மரபு.

வேதிச் சமநிலைகளைக் கீழ்க்கண்டவாறு இருவகைப் படுத்தலாம். அவைகளாவன : (1) சமச்சீருள்ள சமநிலை ; (2) சமச்சீரற்ற சமநிலை. சமச்சீருள்ள சமநிலையில் எல்லாப் பொருள்களும் ஒரே நிலைமையிலுள்ளவை. வாயுக்கள், தனித் திடப்பொருள்கள், கரைசல் ஆகியவை இவ்வகையைச் சேர்ந்தவை. சமச்சீரற்ற சமநிலையில் பொருள்கள் பல நிலைமைகளிலுள்ளனவாக இருக்கும். திடப்பொருள்களும் வாயுவும், திரவமும் வாயுவும், திடப்பொருளும் திடப்பொருளுமாக உள்ள நிலைகள் இவ்வகையைச் சேர்ந்தவை.

## நிறைதாக்க விதி (Law of Mass Action)

இயக்கம் சார்ந்த சமநிலை என்னும் கருத்து, வேதிச் சமநிலையிலுள்ள வினைபடு பொருள்கள், விளைவுப் பொருள்கள் இவைகளின் எடைகளுக்குள்ள தொடர்பைக் கணக்கிட ஒரு வழி வகுத்துக் கொடுக்கிறது. முதன் முதலில் அப்படி ஒரு தொடர்பை குல்ட்பர்க், வாகே(Guldberg and Waage) என்னும் விஞ்ஞானிகள் கண்டுபிடித்தார்கள். நிறைதாக்க விதி எனப்படும் இவ்விதியின்படி, "வேதி வினையின் வேகமும் வினைபடு பொருள்களின் மோலார் அடர்வுகளும் நேர்விகிதச் சமமாயிருக்கின்றன 'அல்லது' வினைபடு பொருள்களின் பொருண்மைக் கிளர்வுகளின் (active mass) பெருக்குத் தொகையும் வேதி வினைவேகமும் நேர்விகிதச் சமமாக இருக்கின்றன". பொருண்மைக் கிளர்வு என்பது மோலார் அடர்வைக் குறிக்கும்.

நிறைதாக்க விதியைக் கணித முறையில் கீழ்வரும் வகையில் கணிக்கலாம்:

A என்னும் பொருளும் B என்னும் பொருளும் சேருவதாகக் கொள்வோம். இவ்வேதி மாற்றத்தை $A + B \rightleftharpoons AB$ என்னும் சமன்பாட்டால் காட்டலாம். A, B இவைகளின் பொருண்மைக் கிளர்வுகளை [A], [B] என்னும் குறிகளால் காட்டினால், இவ்விதியின்படி, வினை தொடங்கும் தருணத்தில் அதன் வேகம் [A], [B] ஆக இரண்டையும் பொறுத்திருக்கும். வினையின் தொடக்க வேகம் $v$, $a\,[A], [B] = k, [A], [B]$. இங்கு $k$

என்பது ஒரு மாறிலி. அதன் மதிப்பு A, B இவைகளின் தன்மைகளைப் பொறுத்திருக்கும். இம் மாறிலிக்கு முன்னேக்கிய வினையின் வேக மாறிலி (Velocity of forward reaction) எனப் பெயர். வினை புரிவதனுல் A, B ஆகியவைகளின் அடர்வுகள் குறைந்துகொண்டே வருமாகையால், 't' விஞடிகள் கழிந்து முன்னேக்கிய வேகமும் தொடக்க வேகமும் சமமாயிரா. x மோல் A-யும் x மோல் B-யும் சேர்ந்து x மோல் AB-யை 't' விஞடிகளில் கொடுப்பதாகக் கொண்டால், வினையின் முன்னேக்கிய வேகம் 't' விஞடிகள் கழிந்து $v_1 = k_1 (A-x) \; (B-x)$ எனக் கிடைக்கிறது. முன்னேக்கிய வினை முற்றுப்பெருது. ஏனெனில், வினையின் வினைபொருளான AB-யின் அளவு கூடிக்கொண்டேபோகுமாதலால் அப்பொருள் வினைவாய்ப்பட்டு மீண்டும் வினைபடு பொருள்களான A, B இவைகளைக் கொடுக்கும். வினையின் முன்னேக்கிய வேகமும் பின்னேக்கிய வேகமும் சமமாகுங்கால் வேதிச் சமநிலை ஏற்படுகிறது. இச் சூழ்நிலைகளில், அதாவது, இயக்கம் சார்ந்த சமநிலையில், வினையின் முன்னேக்கிய வேகம் $v_1 = k_1 \; (A-x) \; (B-x)$.

வினையின் பின்னேக்கிய வேகம் $= v_2 = k_2 \, x$.

இங்கு $k_2$ என்பது பின்னேக்கிய வினையின் வேக மாறிலி. ஆகையால், $k_1 \; (A-x) \; (B-x) = k_2 x$ அல்லது $\frac{k_1}{k_2} = \frac{x}{(A-x) \; (B-x)}$. சாதாரணமாகச் சமநிலை அடர்வுகளை $C_A$, $C_B$, $C_{AB}$ எனக் குறிப்பிடுவதுண்டு. ஆகையால், $\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{AB}}{C_A \cdot C_B} = K_C$. $K_C$ என்பது இருவேக மாறிலிகளின் விகிதமாகும். இதற்குச்சமநிலை மாறிலி என்று பெயர். வினையைக் கீழ்வரும் சமன்பாட்டில் காட்டினுல்,

$$A + B \rightleftharpoons C + D, \text{ சமநிலை மாறிலி } K_C = \frac{C_C \, C_D}{C_A \, C_B} \text{ ஆகும்.}$$

அடுத்து வேருேர் உதாரணத்தை எடுத்துக்கொள்வோம். இங்கு A-யின் இரண்டு மூலக்கூறுகள், B-யின் ஒரு மூலக்கூறைக் கொடுக்கின்றன. $2A \rightleftharpoons B$. சமநிலையில் $k_1 \; (A-x) \; (A-x) = k_2 x$ அல்லது $\frac{C_B}{C_A^2} = K_C$.

ஆகவே, ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட மூலக்கூறுகள் வினைபுரிந்தால் அதன் அடர்வின் படிக்குறியை மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையால் காட்ட வேண்டும்.

$A_1$-ன் $n_1$ மூலக்கூறுகளும், $A_2$-வின் $n_2$ மூலக்கூறுகளும், $A_3$-யின் $n_3$ மூலக்கூறுகளும், இன்னும் மற்ற இத் தொடரிலுள்ள மூலக்கூறுகளும் கூடி $A_1'$-ன் $n_1'$ மூலக்கூறுகளும், $A'_2$-ன் $n'_2$ மூலக்கூறுகளும், $A_3'$-ன் $n_3'$ மூலக்கூறுகளும், இன்னும் இத் தொடரிலுள்ள பல மூலக்கூறுகளும் கிடைக்கின்றன என்று கொண்டால், kC சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டினால் காட்டலாம் :

$$kc = \frac{C_{A_1'}^{n_1'} \cdot C_{A_2'}^{n_2'} \cdot C_{A_3'}^{n_3'} \;\ldots\ldots}{C_{A_1'}^{n_1} \cdot C_{A_2'}^{n_2} \cdot C_{A_3'}^{n_3} \;\ldots\ldots} \qquad (1)$$

இச் சமன்பாட்டில் சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பைக் கணக்கிட வினைபடு பொருள்கள், மற்றும் வினைபொருள்கள் இவைகளின் மோலார் அடர்வுகளைப் பயன்படுத்துகிறோம்.

வாயுக்களின் பகுதியழுத்தங்களைப் பயன்படுத்தினால் $K_P$ என்னும் சமநிலை மாறிலி கிடைக்கின்றது.

$$K_P = \frac{p_{A_1'}^{n_1'} \cdot p_{A_2'}^{n_2'} \cdot p_{A_3'}^{n_3'} \;\ldots\ldots}{p_{A_1'}^{n_1} \cdot p_{A_2'}^{n_2} \cdot p_{A_3'}^{n_3} \;\ldots\ldots} \qquad (2)$$

$K_C$-க்கும் $K_P$-க்குமுள்ள தொடர்பை எளிதில் அடையலாம். வாயுக்களைக் குறிக்கோள்நிலை வாயுக்களாகக் கொண்டால்,

$$PV = RT \text{ அல்லது } P = \frac{RT}{V} = RTC \text{ அல்லது } C = \frac{P}{RT}.$$

முதல் சமன்பாட்டில் C-யின் மதிப்பைப் புகுத்தினால் $K_C$-க்கும் $K_P$-க்குமுள்ள தொடர்பை அறியலாம்.

$$K_C = \frac{\left(\frac{pA_1'}{(RT)\,n_1'}\right)^{n'_1} \cdot \left(\frac{pA_2'}{(RT)n_2'}\right)^{n_2'} \cdot \left(\frac{pA_3}{(RT)n_3'}\right)^{n_3'} \;\ldots\ldots}{\left(\frac{pA_1}{(RT)^{n^1}}\right)^{n_1'} \cdot \left(\frac{PA_2}{(RT)^{n^2}}\right)^{n_2'} \cdot \left(\frac{pA_3}{(RT)^{n3}}\right)^{n_3'} \;\ldots\ldots}$$

$$= \frac{pA_1'^{\,n_1'} \cdot pA_2'^{\,n_2'} \cdot pA_3'^{\,n_3'} \ldots\ldots}{pA_1^{\,n_1} \cdot pA_2^{\,n_2} \cdot pA_3^{\,n_3} \ldots\ldots}$$

$$\times (RT)^{(n_1 + n_2 + n_3 + \ldots) - (n_1' + n_2' + n_3' \ldots)}$$

$$= K_P \cdot (RT)^{(n_1 + n_2 + n_3 + \ldots\ldots) - (n_1' + n_2' + n_3')}$$

$= K_P\ (RT)^{\Delta n}$. இங்கு $\Delta n$ என்பது வினைபடு வாயுப் பொருள்களின் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையிலிருந்து விளைபொருள்களின் வாயு மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையைக் கழித்து வரும் எண்ணாகும்.

$\Delta n$-ன் மதிப்பு பூஜ்ஜியமானால், அதாவது, வேதிச் சமன்பாட்டில் இரு புறங்களிலுமுள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை சமமானால், $K_C = K_P$.

வினைபடு பொருள்களின் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையும் விளைபொருள்களின் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையும் சமமானால் முதல் வகை (Ist type) வினைகளும், அவை ஏறுமாறாக இருந்தால் இரண்டாம் வகை வினைகளும் கிடைக்கின்றன.

## நிறைதாக்க விதியைச் சரிபார்த்தல்

$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$ என்ற முதல் வகை வேதி வினையை எடுத்துக்கொள்வோம். போடன்ஸ்டீன் (Bodenstein) என்னும் விஞ்ஞானி, இவ்வினையைச் சோதனை செய்து, 448°C வெப்ப நிலையில் சமநிலையடைவதாகக் கண்டார். சாதாரண வெப்ப நிலையில் இவ்வினையின் வேகம் அலட்சியம் செய்து ஒதுக்கத்தக்க அளவு மிகக் குறைவாகவும், 448°C-ல் இதன் வேகம் மிக அதிகமாகவும் இருக்கின்றது. குறிப்பிட்ட அளவுகளில் $H_2$, $I_2$ ஆகியவைகளை வைத்து அடைத்த சிறு கண்ணாடிக் குழாய்களைக் கொதிக்கும் கந்தகத் தொட்டியில் போட்டு வெப்ப நிலையை ஒரே அளவாக நிறுத்திவைத்தார். பிறகு அவைகளை வெளியிலெடுத்து, உடனே சாதாரண வெப்ப நிலைக்குக் குளிரவிட்டார். அதாவது, சமநிலையில் வேதிவினை உடனடியாகச் செயலற்று நின்றுவிடும். பிறகு இக் குழாயைப்

பொட்டாசிய ஹைட்ராக்சைடு கரைசல்களில் அமுக்கி உடைத்து, வேதி மாற்றத்தால் கிடைத்த ஹைட்ரஜன் குளோரைடு, செயல்படாத ஹைட்ரஜன், அயோடின் முதலியவைகளைப் பரிசோதனைகள் மூலம் கண்டறிந்தார்.

இரண்டாவது பரிசோதனை வரிசைகளில் ஹைட்ரஜன் அயோடைடைக் குறிப்பிட்ட அளவுகளில் பல சிறு கண்ணாடிக் குழாய்களிலெடுத்து, முன்போலவே நிலையான வெப்ப நிலைக்குச் சூடு செய்தார். முன் போலவே அவைகளைக் குளிரவிட்டு, பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசல்களில் அமுக்கி உடைத்துப் பரிசோதனை செய்துபார்த்ததில் 22% ஹைட்ரஜன் அயோடைடு பிரிகை (dissociation) புரிந்திருப்பதைக் கணக்கெடுத்தார். இந்த அளவிலிருந்து அவர் $K_C$ ஆகிய சமநிலை மாறிலியைக் கணக்கிட்டார். $K_C = \frac{(11)\ (11)}{(78)^2} = 0{\cdot}02$ என்றாகிறது.

இந்தச் சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பைப் பயன்படுத்தி, பல அளவுகளில் ஹைட்ரஜன், அயோடின் இவைகளை எடுத்துக் கொண்டால், எவ்வளவு ஹைட்ரஜன் அயோடைடு ஒவ்வொரு தடவையிலும் கிடைக்குமென்று கணக்கிட்டார். கணக்கிடு முறை வருமாறு :

a, b இரண்டும் ஹைட்ரஜன், அயோடின் ஆகியவைகளின் தொடக்க மோல் எண்களாகவும், x மோல் ஹைட்ரஜனும் x மோல் அயோடினும் கூடி 2x மோல் ஹைட்ரஜன் அயோடைடைக் கொடுப்பதாகவும் கொண்டால், சமநிலையில் எல்லாப் பொருள்களின் மோலார் அடர்வு நிலைகளையும் கீழ்க் கண்டவாறு எழுதலாம். v என்பது வாயுக்களின் மொத்தப் பருமனாகும்.

$$C_{H_2} = \frac{a-x}{v}\ ;\ C_{I_2} = \frac{b-x}{v}\ ;\ C_{HI} = \frac{2x}{v}$$

ஆகையால்,

$$K_C = \frac{\frac{(a-x)}{v} \cdot \frac{(b-x)}{v}}{\left(\frac{2x}{v}\right)^2} \text{ அல்லது } K_C = \frac{(a-x)\ (b-x)}{4x^2}$$

இச் சமன்பாட்டில் x-ன் மதிப்புத்தான் தெரியாது. அதைச் சமன்பாட்டிலிருந்து கணக்கிடலாம். சோதனைகளில் கண்டறிந்த மதிப்புகளும், சமன்பாட்டின் மூலம் கணக்கிட்ட மதிப்புகளும் கீழ்வரும் பட்டியலில் கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன:

| ஹைட்ரஜன் அளவு a | அயோடின் அளவு 'b' | கணக்கிடப்பட்ட ஹைட்ரஜன் 2x | அயோடைடு சோதனைமூலம் 2x |
|---|---|---|---|
| 8·1 | 2·94 | 5·64 | 5·66 |
| 8·07 | 9·27 | 13·38 | 13·34 |
| 7·89 | 33.1 | 15·4 | 15·12 |

சோதனை மூலம் கண்ட மதிப்புகளும், சமன்பாட்டில் கணக்கிட்ட மதிப்புகளும் கிட்டத்தட்ட சமமாயிருப்பதால், நிறைதாக்க விதி பரிசோதிக்கப்பட்டது எனக் கொள்ளலாம்.

இன்னும் மற்ற முறைகளாலும் இவ்விதியைப் பரிசோதிக்கலாம்.

## நிறைதாக்க விதியைச் சமச்சீருள்ள அமைப்புகளுக்குப் பயன்படுத்தல் (Application of the Law of Mass Action to Homogeneous Systems)

### முதல் மாதிரி வினைகள் (First Type of Reactions)

உதாரணமாக, ஹைட்ரஜன் அயோடைடு வாயு சிதைவுற்று, ஹைட்ரஜன், அயோடின் முதலிய வாயுக்களைக் கொடுப்பதை எடுத்துக்கொள்வோம்.

$$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$$

ஒரு மோல் ஹைட்ரஜன் அயோடைடை எடுத்துக்கொண்டு, அது x/2 மோல் ஹைட்ரஜனையும் x/2 மோல் அயோடினையும் சமநிலையில் கொடுப்பதாகக் கொள்வோம். v என்பது மொத்த வாயுக்களின் பருமனானால்,

$$[HI] = \frac{1-x}{v} \;;\; [H_2] = \frac{x}{2v} \;;\; I_2 = \frac{x}{2v}$$

$$\text{பிறகு } K_C = \frac{\frac{x}{2v} \cdot \frac{x}{2v}}{\left(\frac{1-x}{v}\right)} = \frac{x^2 \cdot v^2}{4v^2(1-x)^2} = \frac{x^2}{4(1-x)^2}$$

ஆகவே, இவ்வகை வினைகளில் பருமனளவு எவ்வளவாக இருப்பினும், $K_C$ என்ற சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பில் மாற்றமில்லை. அதாவது, பருமனை மாற்றுவதாலும், வாயுக்களின் பகுதி அழுத்தங்களை மாற்றுவதாலும் சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பில் மாற்றமேற்படுவதில்லை.

**இரண்டாவது மாதிரி வினைகள்** (Second Type of Reactions)

சாதாரணமாக எடுத்துக்கொள்ளும் உதாரணம், பாஸ்ஃபரஸ் பென்டா குளோரைடு சிதைவாகும்.

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

ஒரு மோல் பாஸ்ஃபரஸ் பென்டா குளோரைடை எடுத்துக் கொண்டால் x மோல் சிதைந்து, x மோல் பாஸ்ஃபரஸ் டிரை குளோரைடையும் x மோல் குளோரினையும் கொடுப்பதாகக் கொள்வோம். மொத்த எல்லா வாயுக்களின் பருமனையும் v எனக் கொள்வோம்: சமநிலை அடர்வுகளாவன :

$$[PCl_5] = \frac{1-x}{v}\ ;\ [PCl_3] = \frac{x}{v}\ :\ [Cl_2] = \frac{x}{v}$$

$$\text{ஆகவே, } K_C = \frac{(x/v)\ (x/v)}{\frac{(1-x)}{v}} = \frac{x^2}{v(1-x)}$$

இச் சமன்பாட்டில், 'v' பின்னத்தின் கீழெண்ணாக இருப்பதாலும் $K_C$ என்பது மாறிலியானதாலும், x-ன் மதிப்பு v-ன் மதிப்பைச் சார்ந்திருக்கும். அதாவது, 'v'-ன் மதிப்புக் கூடினால் 'x'-ன் மதிப்பும் கூடத்தான் வேண்டும். வேறு விதமாகச் சொன்னால், பருமனளவு அதிகரிக்க அதிகரிக்க, அதாவது, அழுத்தம் குறையக் குறையச் சமநிலையானது சூழ் நிலைக்குத் தக்கபடி மாறி அதிக அளவு $PCl_5$ சிதைந்து வினை பொருள்களைக் கொடுக்கும்.

கூறுகளின் பகுதியழுத்தங்களை எடுத்துக்கொண்டோமானால், $pPCl_5$ — பாஸ்ஃபரஸ் பென்டா குளோரைடின் பகுதியழுத்தம்; $pPCl_3$ — பாஸ்ஃபரஸ் டிரைகுளோரைடின் பகுதியழுத்தம்; $pCl_2$ — குளோரினின் பகுதியழுத்தம்.

P என்பது மொத்த அழுத்தம். $P = pPCl_5 + pPCl_3 + pCl_2$.

இப்பொழுது $K_c = \frac{[PCl_3]\ [Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{\frac{x}{v} \cdot \frac{x}{v}}{\frac{1-x}{v}}$.

ஆகவே, $pPCl_3 \propto \frac{x}{v}$ ; $pCl_2 \propto \frac{x}{v}$ ; $pPCl_5 \propto \frac{1-x}{v}$

மற்றும், $P \propto \left( \frac{x}{v} + \frac{x}{v} + \frac{(1-x)}{v} \right) = \frac{x+x+1-x}{v} = \frac{1+x}{v}$

அதாவது, $\frac{pPCl_3}{P} = \frac{x}{1+x}$ ; $\frac{pCl_2}{P} = \frac{x}{1+x}$ ; $\frac{pPCl_5}{P} = \frac{1-x}{1+x}$

ஆகையால், $K_p = \frac{P \cdot \frac{x}{1+x} \cdot P \cdot \frac{x}{1+x}}{P \cdot \frac{1-x}{1+x}} = P \cdot \frac{x^2}{(1+x)\ (1-x)}$

$$= P \cdot \frac{x^2}{1-x^2} .$$

அன்னியமான பொருளையோ அல்லது வினையில் வினை பொருள் ஒன்றையோ சேர்த்தால், வினையில் ஏற்படும் மாறுதல்களைக் கவனிப்போம்.

## முதல் மாதிரி வினைகள்

### ஹீலிய வாயுவைப் பருமனை நிலையாக வைத்துச் சேர்த்தல்

பருமனை நிலையாக வைத்து ஹீலிய வாயுவைச் சேர்க்கும் பொழுது வினைபடு பொருள், வினைபொருள் இவைகளின் பகுதியழுத்தங்கள் மாறுவதில்லையாகையால் இவைகளின் சமநிலை அடர்வுகளும் மாறுவதில்லை. அதாவது, அபூர்வ வாயுவான ஹீலியத்தைப் பருமனை நிலையாக வைத்துப் புகுத்துவதால், வினைபடு பொருள், வினைபொருள் இவைகளின் அடர்வுகளில் எவ்வித மாற்றமும் ஏற்படுவதில்லை.

**அழுத்தத்தை நிலையாக வைத்தல் :** அழுத்தத்தை நிலையாக வைத்து ஹீலிய வாயுவைப் புகுத்தினால் மொத்தப் பருமன் அதிகரிக்கும். முதல் மாதிரி வினைகளின் சமன்பாட்டின்படி சமநிலை மாறிலியின் மதிப்புப் பருமனைப் பொறுத்ததில்லை யாதலால், வினைபடு பொருள், வினைப்பொருள்கள் இவைகளின் அளவு மாறுவதில்லை.

## வினையில் வினைப் பொருள் ஒன்றைச் சேர்த்தல்

**பருமனை நிலையாக வைத்தல் :** பருமனை நிலையாக வைத்து ஹைட்ரஜன் வாயுவைச் சேர்த்தால் ஹைட்ரஜனின் பகுதி யழுத்தம் அதிகரிக்கும். ஆகையால், ஹைட்ரஜன் அயோடைடின் பகுதியழுத்தமும் அதிகரித்துச் சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பை நிலை நிறுத்தும். ஆகையால், பருமனை நிலையாக வைத்து ஹைட்ரஜனைச் சேர்த்தால் ஹைட்ரஜன் அயோடைடு பிரிகை புரிதலைக் கட்டுப்படுத்தும். உண்மையில் அதிகமான அளவு ஹைட்ரஜனைச் சேர்த்தால் அமைப்பிலுள்ள அயோடின் பூராவையுமே விலக்கிவிடலாம்.

**அழுத்தத்தை நிலையாக வைத்தல் :** ஹைட்ரஜன் வாயுவின் பகுதியழுத்தத்திலேயே மேலும் ஹைட்ரஜன் வாயுவைச் சேர்ப்பதாக வைத்துக்கொள்வோம். 'v' லிட்டர் ஹைட்ரஜன் வாயுவைச் சேர்ப்போம். மொத்தப் பருமன் $= v + v = 2v$.

ஹைட்ரஜனின் மொத்த அளவு $= \frac{x}{2} + \frac{x}{2} = x$ மோல்கள்.

ஹைட்ரஜனின் அடர்வு $= \frac{x}{2v}$

குளோரினின் அடர்வு $= \frac{x/_2}{2v} = \frac{x}{4v}$

ஹைட்ரஜன் அயோடைடின் அடர்வு $= \frac{1-x}{2v}$

ஆகையால், $K_c = \dfrac{\frac{x}{2v} \times \frac{x}{4v}}{\left(\frac{1-x}{2v}\right)^2} = \frac{x^2}{8v^2} \cdot \frac{4v^2}{(1-x)^2} = \frac{x^2}{2(1-x)^2}$

ஆனால், $K_C$-யின் மதிப்பு $\frac{x^2}{4(1-x)^2}$ என்று முன்னே கண்டோம். ஆகையால், பின்னத்தின் கீழெண் குறைந்திருப்பதாலும், $K_C$ ஒரு மாறிலியாதலாலும் x-ன் மதிப்புக் குறைய வேண்டும். அதாவது, வினையில் வினைப்பொருள் ஒன்றை அழுத்தத்தை நிலையாக வைத்துச் சேர்த்தால் பிரிகை புரிதல் கட்டுப் படுத்தப்படும்.

## இரண்டாவது மாதிரி வினைகள்

### அபூர்வ வாயுவைச் சேர்த்தல்

**பருமனை நிலையாக வைத்தல் :** பருமனை நிலையாக வைத்து பாஸ்ஃபரஸ் பென்டாகுளோரைடு சிதைவில் ஹீலிய வாயுவைச் சேர்ப்போம். இவ் வினையின் சமநிலை மாறிலி $K_C = x^2/v\ (1-x)$.

ஹீலிய வாயுவைப் பருமனை நிலையாக வைத்துச் சேர்த்தால் மொத்த அழுத்தம் அதிகரிக்கும். ஆனால், தனித்தனி வாயுவின் பகுதியழுத்தம் மாறாது. ஆகையால், பருமனை நிலையாக வைத்து ஹீலிய வாயுவைச் சேர்த்தால், வினைபடு பொருள், வினைப் பொருள்கள் இவைகளின் அடர்வுகள் மாறுவதில்லை எனத் தெரிகிறது.

**அழுத்தத்தை நிலையாக வைத்தல்:** அழுத்தத்தை நிலையாக வைத்து ஹீலிய வாயுவைச் சேர்த்தால் அமைப்பின் மொத்தப் பருமன் அதிகரிக்கும். சமநிலை மாறிலியின் சமன்பாட்டிலுள்ள பின்னத்தில் 'v' கீழெண்ணாக வருவதாலும் $K_C$ மாறிலியான தாலும் x-ன் மதிப்பு உயர வேண்டும். அதாவது, பாஸ்ஃபரஸ் பென்டா குளோரைடின் பிரிகை அதிகமாக வேண்டும். ஆகையால், அபூர்வ வாயுவை அழுத்தத்தை நிலையாக வைத்துச் சேர்த்தால், பாஸ்ஃபரஸ் பென்டாகுளோரைடு பிரிகை புரிவதை அதிகரிக்கும்.

### குளோரின் வாயுவைச் சேர்த்தல்

**பருமனை நிலையாக வைத்தல்:** பருமனை நிலையாக வைத்துக் குளோரினைச் சேர்த்தால், குளோரின் அடர்வு அதிகரிக்கும். ஆகையால், சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பை நிலையாக நிறுத்த, பாஸ்ஃபரஸ் டிரைகுளோரைடின் அடர்வு குறையும். அதாவது, பாஸ்ஃபரஸ் டிரை குளோரைடும் குளோரினும் சேர்ந்து

பாஸ்ஃபரஸ் பென்டாகுளோரைடைக் கொடுக்கும். ஆகையால், பாஸ்ஃபரஸ் பென்டாகுளோரைடு பிரிகை புரிவது தடுக்கப் படும்.

**அழுத்தத்தை நிலையாக வைத்தல்:** அமைப்பிலுள்ள குளோரின் பகுதியழுத்தத்திலேயே 'v' லிட்டர் குளோரினையும் சேர்ப்போம். சேர்த்த குளோரின் அடர்வு x மோல். மொத்தம் குளோரினின் அளவு $x + x = 2x$ மோல்கள்.

மொத்தப் பருமன் அளவு $= v + v = 2v$ லிட்டர்கள்

$$\text{ஆகையால், குளோரினின் அடர்வு} = \frac{2x}{2v} = \frac{x}{v}$$

$$\text{பாஸ்ஃபரஸ் டிரைகுளோரைடின் அடர்வு} = \frac{x}{2v}$$

$$\text{பாஸ்ஃபரஸ் பென்டாகுளோரைடின் அடர்வு} = \frac{1 - x}{2v}$$

$$\text{ஆகையால், சமநிலை மாறிலி } K_C = \frac{x/v \cdot x/2v}{\frac{1 - x}{2v}} = \frac{x^2}{v(1 - x)}$$

ஆகையால், சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பில் மாற்றம் ஏதும் இல்லாமையால், குளோரின் சேர்ப்பதால் முன்னோக்கு அல்லது பின்னோக்கு விளைவுகள் எதுவும் பாதிக்கப்படமாட்டாது.

## நைட்ரஜன் டெட்ராக்சைடின் பிரிகை

(Dissociation of $N_2O_4$)

இவ்வினையின் வேதிச் சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்ட முறையில் எழுதலாம் :

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

ஒரு மோல் நைட்ரஜன் டெட்ராக்சைடை எடுத்துக் கொண்டு, அதில் x மோல் பிரிகை புரிந்து 2x மோல் நைட்ரஜன் டைஆக்சைடைக் கொடுப்பதாகக் கொள்வோம். அமைப்பின்

மொத்தப் பருமன் = v. நிறைதாக்க விதியின்படி இவ்வினையின் சமநிலை மாறிலி,

$$K_C = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{\left(\frac{2x}{v}\right)^2}{\frac{1-x}{v}} = \frac{4x^2}{v^2} \cdot \frac{v}{(1-x)} = \frac{4x^2}{v(1-x)}$$

நைட்ரஜன் டைஆக்சைடு பகுதியழுத்தம் $pNO_2$ ஆகவும், நைட்ரஜன் டெட்ராக்சைடின் பகுதியழுத்தம் $pN_2O_4$ ஆகவும் கொள்வோம்.

பகுதியழுத்தத்தில் காட்டப்பட்ட சமநிலை மாறிலி $K_P = \frac{p^2NO_2}{pN_2O_4}$

மொத்த அழுத்தம் $= P = pN_2O_4 + pNO_2$

$$pN_2O_4 \propto \frac{1-x}{v}; \quad pNO_2 \propto \frac{2x}{v};$$

மற்றும், $P \propto \left(\frac{1-x+2x}{v}\right) \propto \frac{1+x}{v}$

$$\frac{pN_2O_4}{P} = \frac{1-x}{1+x}; \quad \frac{pNO_2}{P} = \frac{2x}{1+x} \text{ அல்லது}$$

$$pN_2O_4 = P \cdot \frac{1-x}{1+x}; \quad pNO_2 = P \cdot \frac{2x}{1+x}$$

ஆகையால், $K_P = \frac{\left(P.\frac{2x}{1+x}\right)^2}{P \cdot \frac{1-x}{1+x}} = P^2 \cdot \frac{4x^2}{(1+x)^2} \cdot \frac{1+x}{P \cdot (1-x)}$

$$= P \cdot \frac{4x^2}{1-x^2}.$$

வினைபுரியும் வாயுக்களின் அடர்த்தியை அளந்தறிந்தோமானல் பிரிகை வீதத்தைக் கணக்கிடலாம்.

மேலே காட்டிய வினையை எடுத்துக்கொள்வோம்.

வாயுவின் பிரிகை புரிதலுக்கு முன்னுள்ள அடர்த்தி D-யாகவும் பிரிகை புரிந்த பின்னுள்ள அடர்த்தி 'd'-யாகவும்

கொள்வோம். ஒரு மோல் நைட்ரஜன் டெட்ராக்சைடை எடுத்துக்கொண்டு x மோல் பிரிகையடைவதாகக் கொண்டால், பிரிகை புரிந்த பிறகு உள்ள மோல்கள் $= 1 - x + 2x = 1 + x$ ஆகும்.

அவாகாட்ரோ கொள்கையின்படி, குறிப்பிட்ட அழுத்த நிலையிலும் வெப்ப நிலையிலும் வாயுவின் பருமனும் மொத்த மூலக்கூறுகளும் நேர்விகிதச் சமமாயிருக்கும். ஆகையால்

$$\frac{\text{பிரிகைக்குப்பின் பருமன்}}{\text{பிரிகைக்குமுன் பருமன்}} = \frac{1 + x}{1}$$

பருமனும் அடர்த்தியும் எதிர் விகிதச் சமமாயிருப்பதால்,

$$\frac{\text{பிரிகைக்குமுன் அடர்த்தி}}{\text{பிரிகைக்குப்பின் அடர்த்தி}} = \frac{1 + x}{1}$$

அல்லது $\frac{D}{d} = 1 + x$, அதாவது, $x = \frac{D}{d} - 1$ அல்லது

$x = \frac{D-d}{d}$. ஒரு மூலக்கூறு பிரிகை புரிந்து n மூலக்கூறுகளைக் கொடுத்தால் $x = \frac{D - d}{d(n - 1)}$ ஆகும்.

ஆகையால், பிரிகைக்கு முன்னும் பின்னும் வாயுவின் அடர்த்தியை அளந்து காண்போமானால், பிரிகை விதமான xஐக் கணக்கிடலாம்; அதன் மூலமாக $K_c$ஐக் கணக்கிடலாம்.

## திரவநிலையில் வினைகள்

நிறைதாக்க விதியை வாயுக்களைப் போலவே திரவங்களுக்கும் பயன்படுத்தலாம். அசிடிக அமிலமும் ஆல்கஹாலும் சேர்ந்து எஸ்ட்டரும் நீரும் கொடுக்கும் வினை இதற்குப் பொருத்தமான உதாரணமாகும்.

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

நிறைதாக்க விதியின்படி $K_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}$

ஒரு மோல் அமிலமும் ஒரு மோல் ஆல்கஹாலும் எடுத்துக் கொண்டு, ஒவ்வொன்றிலும் x மோல் ஒன்றுகூடி x மோல் எஸ்ட்டரும் x மோல் நீரும் கொடுப்பதாகவும் 'v'-ஐப் பருமனாக வும் கொண்டால்,

$$K_c = \frac{\frac{x}{v} \cdot \frac{x}{v}}{\frac{1-x}{v} \cdot \frac{1-x}{v}} = \frac{x^2}{(1-x)^2}$$

வேதிச் சமநிலையில் 66% அமிலமும் ஆல்கஹாலும் கூடி வினைப்பொருள்களைக் கொடுப்பதாகச் சோதனை மூலம் கண்டறியப்பட்டது. ஆகையால்,

$$K_c = \frac{0{\cdot}66 \times 0{\cdot}66}{0{\cdot}33 \times 0{\cdot}33} = 4.$$

தொடக்கத்தில் பல அளவுள்ள ஆல்கஹாலுடன் குறிப் பிட்ட அளவு அமிலத்தைக் கலந்து கிடைக்கும் எஸ்ட்டரை அளந்து பார்த்ததில், அமிலமும் ஆல்கஹாலும் சம அடர்வு விகிதத்தில் எடுத்துக்கொண்டால்தான் மிகவும் அதிகமான அளவு எஸ்ட்டர் கிடைக்கும் எனத் தெரிகிறது.

**மாதிரிக் கணக்கு 1**

350°C வெப்ப நிலையில் 1·42 க.செ.மீ. ஹைட்ரஜனும் 0·9 க.செ.மீ. அயோடினும், 9·6 க.செ.மீ. ஹைட்ரஜன் அயோடைடுடன் சமநிலையில் இருந்தன. வினையின் இவ்வெப்ப நிலையில் சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பு என்ன ?

மொத்தப் பருமன் $= 1{\cdot}42 + 0{\cdot}9 + 9{\cdot}6 = 11{\cdot}92$ க.செ.மீ.

ஹைட்ரஜன் அடர்வு $\frac{1{\cdot}42}{11{\cdot}92}$ ; அயோடினின் அடர்வு $\frac{0{\cdot}9}{11{\cdot}92}$

ஹைட்ரஜன் அயோடைடின் அடர்வு $= \frac{9{\cdot}6}{11{\cdot}92}$

ஆகையால்,

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(9{\cdot}6)^2}{(11{\cdot}92)^2} \Big/ \frac{1{\cdot}42}{11{\cdot}92} \times \frac{0{\cdot}9}{11{\cdot}92}$$

$$= \frac{9{\cdot}6}{1{\cdot}42 \times 0{\cdot}9} = 72{\cdot}1$$

**மாதிரிக் கணக்கு 2**

8·07 மோல் ஹைட்ரஜனையும் 9·27 மோல் அயோடினையும் கலந்து 444°C வெப்ப நிலையில் சமநிலையடைந்தவுடன் பரிசோதித்ததில், 13·38 மோல் ஹைட்ரஜன் அயோடைடு கிடைத்தது. சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பு என்ன ?

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI$$

ஒரு மோல் ஹைட்ரஜனும் ஒரு மோல் அயோடினும் சேர்ந்து இரண்டு மோல் ஹைட்ரஜன் அயோடைடு கொடுக்குமாதலால், 13·38 மோல் ஹைட்ரஜன் அயோடைடைக் கொடுக்க $\frac{13 \cdot 38}{2} = 6 \cdot 69$ மோல் ஹைட்ரஜனும் 6·69 மோல் அயோடினும் சேர்ந்திருக்க வேண்டும். ஆகையால்,

சமநிலையில் ஹைட்ரஜனின் அளவு $= 8 \cdot 07 - 6 \cdot 69 = 1 \cdot 38$ மோல்கள்.

சமநிலையில் அயோடினின் அளவு $= 9 \cdot 27 - 6 \cdot 69 = 2 \cdot 58$ மோல்கள்.

ஆகையால், $K_c = \frac{(13 \cdot 38)}{1 \cdot 38 \times 2 \cdot 58} = 50 \cdot 29.$

**மாதிரிக் கணக்கு 3**

60·2°C வெப்ப நிலையிலும் வாயுமண்டல அழுத்த நிலையிலும் நைட்ரஜன் டெட்ராக்சைடு 50% பிரிகை புரிகிறது என்றால், 2 வாயுமண்டல அழுத்தத்தில் அதே வெப்ப நிலையில் எத்தனை சதவிகிதம் பிரிகை புரியுமெனக் கணக்கிடு.

$N_2O_4 \rightleftharpoons 2\,NO_2$ என்ற வினையின் சமநிலை மாறிலி $K_P = P \cdot \frac{4x^2}{1-x^2}$. இங்கு P, மொத்த அழுத்தத்தையும் x, பிரிகை வீதத்தையும் குறிக்கின்றன. அழுத்தம் 1 வா.ம.அ. - மானால் $x = 0 \cdot 5$. ஆகையால்,

$$K_P = 1 \times \frac{4 \times 0 \cdot 5 \times 0 \cdot 5}{1-(0 \cdot 5 \times 0 \cdot 5)} = \frac{1}{0 \cdot 75} = 1 \cdot 33$$

அழுத்தத்தை இரண்டு மடங்காக்கினுல்,

$$1{\cdot}33 = 2 \times \frac{4\,x^2}{1-x^2} = \frac{8x^2}{1-x^2} \text{ அல்லது } 8x^2 = 1{\cdot}33 - 1{\cdot}33x^2;$$

அதாவது, $9{\cdot}33\,x^2 = 1{\cdot}33$ அல்லது $x^2 = \frac{1{\cdot}33}{9{\cdot}33}$ அல்லது

$$x = \sqrt{\frac{1{\cdot}33}{9{\cdot}33}};$$

$x = 0{\cdot}3776$ அல்லது $37{\cdot}76\,\%$.

**மாதிரிக் கணக்கு 4**

பாஸ்ஃபரஸ் பெண்டாகுளோரைடின் ஆவியடர்த்தி = 104 ஆனுல், 230° வெப்ப நிலைக்குச் சூடுசெய்தால் 62 ஆகக் குறைகிறது. பிரிவு வீதத்தைக் கணக்கிடுக.

$$x = \frac{D-d}{d} = \frac{104-62}{62} = 0{\cdot}667$$

பிரிவு வீதம் = $0{\cdot}667$ அல்லது $66{\cdot}7\%$

## லீசாட்லியர், பிரான் விதி
## (Le Chatelier and Braun Principle)

இயக்கம் சார்ந்த சமநிலைகளின் தன்மைகள், வெப்பநிலை மாற்றம், அழுத்த மாற்றம் இவைகளால் எப்படி மாறுகின்றன என்பதை நிறைதாக்க விதி, வெப்ப இயக்க இயல் போன்ற தத்துவங்களைக் கொண்டு அளந்தறியலாம். இப்பொழுது லீசாட்லியர், பிரான் விதியைப் பயன்படுத்தி மேற்கண்ட முடிவுகளை உத்தேசமாக அறியலாம். இவ்விதியாவது; 'ஓர் இயக்கம் சார்ந்த சமநிலையிலுள்ள அமைப்பின் வெப்பநிலை அழுத்தம் போன்ற காரணக் கூறுகளில் மாற்றம் ஏற்படுத்தினுல், அம் மாற்றல்களினுல் ஏற்படும் முடிவுகளை எதிர்க்கும் வகையில் சமநிலை மாறும்'.

இவ்விதியைக் கீழ்க்கண்ட நன்கறிந்த மூன்று சமநிலை வினைகளுக்குப் பயன்படுத்துவோம்:

(i) $N_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3$

(ii) $2\,SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,SO_3$

(iii) $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,NO$

I. இது அம்மோனியா வாயுவைத் தனிமங்களிலிருந்து தொகுக்கும் வியாபார முறையாகும். இவ்வினையில் வெப்பம் வெளிப்படுகிறது.

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + 22,800$$ காலரிகள்.

நான்கு மூலக்கூறுகள் சேர்ந்து இரண்டு மூலக்கூறுகளைக் கொடுப்பதால் முன்னேக்கிய வினையில் பருமனில் சுருக்கம் ஏற்படுகிறது. அழுத்தத்தை அதிகரித்தால் முன்னேக்கிய வினை நடக்குமென்பது அது நடக்கும்பொழுது பருமனில் குறைவு ஏற்படுவதால் தெரிகிறது. அழுத்தத்தைக் கூட்டுவதனுல் பருமனில் குறைவு ஏற்படுமாகையால், சமநிலை அமைப்புப் பருமன் குறையும் திசையில் நகர்ந்து, அழுத்தம் அதிகரிப் பதனுல் ஏற்படும் விளைவுகளைச் சமாளிக்கிறது. ஆகையால், அழுத்தத்தை அதிகரிப்பதால் முன்னேக்கிய வினை நடப்பதற்கு ஒத்தாசையாக இருக்கிறது. நடைமுறையில் 200 வா.ம.அ. கையாளப்படுகிறது.

இவ்வினையில் அயத்தை வினைவேக மாற்றியாகவும், அலுமினியம் ஆக்சைடு, பொட்டாசியம் ஆக்சைடு கலவையைத் தூண்டியாகவும் பயன்படுத்துகிறார்கள்.

இது ஒரு வெப்பம் உமிழ்வினை (exothermic reaction) ஆகும். ஆகையால், லீசாட்லியர் விதியின்படி வெப்பநிலையைக் குறைத் தால் அதிக அளவில் அம்மோனியா வாயு கிடைக்கும்; வெப்பநிலை வெகு அதிகமாக இருந்தால், விளைச்சல் (yield) குறைவாயிருக்கும். சாதாரண வெப்ப நிலைகளில் வினையின் வேகம் மிகக் குறைவு. ஆகையால், மிகவும் விரும்பத்தக்கதான 450 டிகிரி வெப்பநிலை யில் வினையை நடத்தினுல், அதிகமான அளவு அம்மோனியா கிடைக்கிறது.

II. சல்ஃபர் டைஆக்சைடும் ஆக்ஸிஜனும் சேர்ந்து சல்ஃபர் டிரைஆக்சைடைப் பெறுதல்.

இதுவும் வெப்பம் உமிழ் வினையாகும். இதைக் கீழ்க்கண்ட வேதிச் சமன்பாட்டால் காட்டலாம்:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3 + 45,200$$ காலரிகள்.

முன்னேக்கிய வினையில் மூன்று மூலக்கூறுகள் இணைந்து இரண்டு மூலக்கூறுகளைக் கொடுப்பதால் அழுத்தத்தை அதிகரித்தால் வினைப்பொருள் சதவீதம் கூடவேண்டும். வாயு மண்டல அழுத்தத்திலேயே வினை தட்டுத்தடங்கலின்றி நடந்து விடுவதால் நடைமுறையில் அழுத்தத்தைச் சிறிதளவு கூட்டுகிறார்கள். இதில் வெப்பம் உமிழப்படுவதால் வெப்ப நிலையைக் கூட்டக்கூடாது. ஆகையால், மிகவும் விரும்பத்தக்க வெப்ப நிலையான 450°C-ல் வினை செயல்படுகிறது.

இவ்வினையில் பிளாட்டின உலோகம் வினை வேகமாற்றியாகப் பயன்படுகிறது. இவ்வினையின் துணைகொண்டு ஏராளமான சல்ஃபூரிக் அமிலம் வியாபார முறையில் தயாரிக்கிறார்கள்.

## பர்க்லண்ட், மற்றும் ஐடு முறை

(Berkland and Eyde Process)

நைட்ரஜன் வாயுவும் ஆக்ஸிஜன் வாயுவும் கூடும் வேதி மாற்றத்தைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் காட்டலாம்:

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,NO - 43{,}200 \text{ காலரிகள்.}$$

சமன்பாட்டின் இருபுறங்களிலும் சமமான எண்ணிக்கையுள்ள மூலக்கூறுகள் இருப்பதால், லீசாட்லியர் விதிப்படி அழுத்த மாற்றத்தினல் சமநிலை அமைப்பில் மாற்றம் ஏற்படுவதில்லை.

ஆனல், இது வெப்பம்கொள் வினையாதலால், லீசாட்லியர் விதிப்படி, வெப்பநிலையை அதிகரித்தால் முன்னேக்கிய வேதி மாற்றம் ஏற்பட ஒத்தாசையாக இருக்கிறது. ஆகையால், உச்ச அளவு வினைப்பொருளான நைட்ரிக் ஆக்சைடைப் பெற 3000°C வெப்பநிலையை நடைமுறையில் பயன்படுத்துகிறார்கள். ஏராளமான நைட்ரிக் அமிலம் இம்முறையால் தயாரிக்கப்படுகிறது.

## பயிற்சி

1. 20·57 மோல் ஹைட்ரஜனும், 5·22 மோல் அயோடினும் சேர்ந்த கலவையை 445°C வெப்ப நிலைக்கு உயர்த்தியதில் 10·22 மோல் ஹைட்ரஜன் அயோடைடு கிடைத்தது. இவ்வினையின் சமநிலை மாறிலியைக் கணக்கிடு.

(விடை : 61·41) (ஆக்ரா—1954)

2. $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOH + H_2O$ என்னும் வேதி வினையின் சமநிலை மாறிலி = 4. ஒரு மோல் அசிட்டிக் அமிலத்துடன் 8 மோல்கள் ஆல்கஹாலும் சேர்ந்த கலவையை வினைபுரிய விட்டால் சமநிலைக் கலவையின் அமைப்பு (Composition of equilibrium mixture) என்ன ?

விடை : $\left\{\begin{matrix}[CH_3COOH] = 0{\cdot}024; & [C_2H_5OH] = 7{\cdot}024\\ [CH_3COOC_2H_5] = 0{\cdot}976; & [H_2O] = 0{\cdot}976\end{matrix}\right\}$

(உஸ்மானியா—1959)

3. 5 கிராம் பாஸ்ஃபரஸ் பென்டா குளோரைடை 250°C வெப்பநிலைக்கு உயர்த்தியதில் 760 மி.மீ. அழுத்தத்தில் ஆவியின் பருமன் = 1·98 லிட்டர்கள். பாஸ்ஃபரஸ் பென்டாகுளோரைடின் பிரிகை வீதத்தையும் அவ்வினையின் சமநிலை மாறிலியையும் கணக்கிடுக.

(விடை : $\alpha = 0{\cdot}9255$; $K_P = 5{\cdot}978$) (அலகாபாத்—1954)

4. ஒரு வா.ம.அ. நிலையிலும் 25°C வெப்ப நிலையிலும் நைட்ரஜன் டெட்ராக்சைடு 18·46 சதவிகிதம் பிரிகை புரிகிறது. சமநிலை மாறிலியான $K_P$-யைக் கணக்கிடுக. அழுத்தத்தைப் பாதியாக்கினால் பிரிகை வீதம் என்ன ?

(விடை: $K_P = 0{\cdot}141$; $\alpha = 0{\cdot}2566$)

5. பாஸ்ஃபரஸ் பென்டா குளோரைடை 250°C வெப்ப நிலைக்கு ஒரு வா.ம. அழுத்தத்தில் சூடுசெய்ததில் அதன் பிரிகை வீதம் $= 0{\cdot}798$. இவ்வினையின் சமநிலை மாறிலிகளான $K_P$, $K_C$ ஆகியவைகளைக் கண்டுபிடி.

(விடை : $K_P = 1{\cdot}754$ ; $K_C = 0{\cdot}04089$)

# 7. மின் வேதியியல் - I

வேதி மாற்றங்களுக்கும் மின்னோட்டத்திற்கும் உள்ள தொடர்புகளை விளக்கும் பகுதிக்கு மின் வேதியியல் என்று பெயர். மின் பகுபொருள் கரைசல்களின் மின் பண்புகளை ஆராய்ந்து வேதி வினைகளுக்கும் மின்னோட்டத்திற்கும் உள்ள தொடர்பை இவ்வத்தியாயத்தில் அறியலாம்,

## ஓமின் விதியும் மின் அலகுகளும்
## (Ohm's Law and Electrical Units)

மின் கடத்தியின் (conductor) மூலமாகப் பாய்ந்து செல்லும் மின்னோட்டத் திறனை, அதாவது, ஒரு விநாடியில் மின் கடத்தியின் மூலமாகச் செல்லும் மின் ஆற்றலின் அளவை, மின் கடத்தியின் இரு முனைகளுக்கிடையேயுள்ள மின்னழுத்த வேறுபாடும் மின் கடத்தியின் தடையும் நிர்ணயிக்கின்றன. ஓமின் விதிப்படி $I = E/R$. இங்கு I என்பது மின்னோட்டத்தின் வலிமை, R என்பது மின் தடை, E என்பது மின் கடத்தியின் இரு முனைகளுக்கிடையேயுள்ள மின்னழுத்த வேறுபாடு. இந்தச் சமன்பாட்டின்படி, மின்னோட்டத் திறன், மின் அழுத்த வேறுபாட்டோடு நேர்விகிதச் சமமாகவும் மின் தடையோடு எதிர் விகிதச் சமமாகவும் இருக்கிறது.

**மின் அலகுகள்:** வெள்ளி நைட்ரேட் நீர்க் கரைசலில் ஒரு விநாடி பாய்ந்து சென்று *0·001118* கிராம் வெள்ளியைப் படிய வைக்கும் மின்னேற்றத் திறனுக்கு ஓர் ஆம்பியர் எனப் பெயர். *0°C* வெப்ப நிலையில் *14·4521* கிராம் எடையும், ஒரே சீரான குறுக்களவுள்ள *106·300* செ.மீ. நீளமும் உள்ள பாதரசத்தின் மின் தடைக்கு ஓர் ஓம் (ohm) என்று பெயர். ஓர் ஆம்பியர் மின்னோட்டத்தை ஓர் ஓம் தடையை எதிர்த்துச் செலுத்து

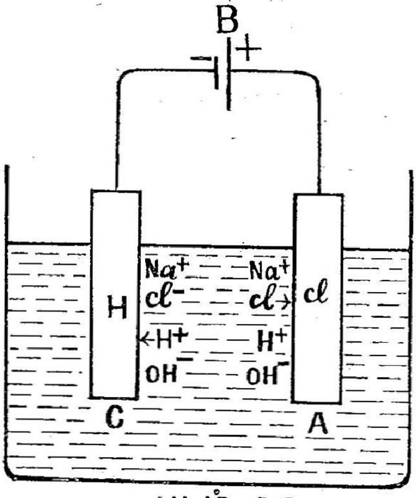
வதற்கு வேண்டிய மின்னழுத்த வேறுபாட்டிற்கு 1 வோல்ட் என்று பெயர். மின்னோட்ட அளவின் அலகு கூலம் (coulomb) எனப்படும். ஓர் ஆம்பியர் மின் திறன் ஒரு வினாடியில் செல்லும் மின்னேற்றத்தின் அளவுக்கு ஒரு கூலம் என்று பெயர். மின்னேற்ற அளவுக்கு மற்றோர் அலகு ஃபாரடே என்பதாகும். ஒரு ஃபாரடே = 96,500 கூலங்கள். I ஆம்பியர் மின்னேற்றம், t வினாடிகள், E மின்னழுத்த வேறுபாடுள்ள மின்கடத்தியின் மூலம் செலுத்தப்பட்டால், நடக்கும் மின்வேலை (electrical work) ஜோல் விதிப்படி w = IEt. w-வின் அலகு ஜோல் (Joule) எனப்படும். ஓர் ஆம்பியர் மின்னேற்றம் ஒரு வினாடி நேரத்திற்கு ஒரு வோல்ட் மின்னழுத்த வேறுபாடுள்ள மின் கடத்தியின் மூலம் செல்வதற்கு வேண்டிய மின் ஆற்றல் அல்லது மின் வேலைக்கு ஒரு ஜோல் என்று பெயர். ஒரு ஜோல் = $10^7$ எர்குகள் = 0·237 காலரி.

## மின் பகுபொருள் கடத்திகள் (Electrolytic Conductors)

உயர்ந்த எதிர் மின்னழுத்த நிலையிலிருந்து (higher negative potential) தாழ்ந்த எதிர் மின்னழுத்த நிலைக்கு (lower negative potential) எலெக்ட்ரான்கள் நகருவதால்தான் ஒரு மின் கடத்தியின் வழியாக மின்னோட்டம் பாய்ந்து செல்கிறது. ஆனால், எல்லா மின் கடத்திகளிலும் எலெக்ட்ரான்களின் இடம் பெயரும் முறை ஒரே மாதிரியாக இல்லை. உலோகக் கடத்திகளில் எலெக்ட்ரான்கள் நேரிடையாக மின்னழுத்த மாறுபாட்டின் காரணமாக நகருகின்றன. ஆனால், மின் பகு பொருள் கரைசல்களிலும், உருகிய உப்புகளிலும் நேர் அயனிகள், எதிர் அயனிகள் வழியாக எலெக்ட்ரான்கள் இடம் பெயருகின்றன. இவ்வகை இடப்பெயர்ச்சியில் ஒரு மின்முனை மற்றொன்றுக்கு மின்னோட்டம் பாய்ந்து செல்வதோடல்லாமல் கடத்தியின் ஒரு பக்கத்திலிருந்து மறுபக்கத்திற்குப் பொருளும் கடந்து செல்லுகிறது. மற்றும் இவ்வகை இடப்பெயர்ச்சியில் மின்முனைகளின் வேதி மாற்றங்களும் ஏற்படுகின்றன. இவ் வேதி மாற்றங்கள் மின்முனைகளும் மற்றும் கடத்திகளும் எப் பொருள்களினால் ஆனவைகளோ அப் பொருள்களின் தன்மைகளைப் பொறுத்திருக்கின்றன.

மேலே கூறிய விவரங்களை விளக்குவதற்கு ஓர் உதாரணத்தைப் பார்ப்போம். சோடியம் குளோரைடு கரைசலில் மின் முனைகளாக இரு பிளாட்டினக் கம்பிகளை அமுக்கிவைத்து, இரு முனைகளையும் செப்புக் கம்பிகளால்

படத்தில் காட்டியபடி (படம் 44) B என்ற மின்கல அடுக்குடன் (battery) இணைக்கவும். எதிர் மின்முனையான C-யை மின்கல அடுக்கின் எதிர் மின் பக்கத்தில் இணைக்கவும். மின்கல அடுக்கிலிருந்து, எலெக்ட்ரான், கரைசலுக்குள் இம் மின்முனை வழியாகத்தான் செல்லுகின்றது. அடுத்து A




படம்-44

என்னும் நேர் மின்முனையை மின்கல அடுக்கின் நேர் மின் பக்கத்தில் இணைக்கவும். இம் மின் முனை வழியாகத்தான் எலெக்ட்ரான்கள் கரைசலைவிட்டு வெளியாகி மீண்டும் மின்கல அடுக்குக்குச் செல்லுகின்றன. கரைசலில் சோடிய அயனிகள் குளோரின் அயனிகளுடன்கூட, நீர் மிகக் குறைந்த அளவில் பிரிகை புரிந்திருப்பதனால் உண்டான ஹைட்ரஜன் அயனிகளும், ஹைட்ராக்சில் அயனிகளும் உள்ளன. மின் சுற்றைப் பூர்த்தி செய்தால், மின்னேற்றம் கரைசலின் வழியாகச் செல்லும் பொழுது, நேர் மின்முனையிலிருந்து குளோரின் வாயுவும், எதிர் மின்முனையிலிருந்து ஹைட்ரஜன் வாயுவும் வெளியாகின்றன. எதிர் மின்முனையைச் சுற்றி சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசல் தென்படுகிறது. இம் மாற்றங்களுக்குரிய காரணம் வருமாறு: C என்னும் எதிர்மின்முனையின் வழியாக எலெக்ட்ரான்கள் ஹைட்ரஜன் அயனிகளுடன் கலந்து ஹைட்ரஜன் அணுக்களைக் கொடுக்கின்றன. மின்முனையில் படிந்துள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் இரண்டிரண்டாக ஒன்றுசேர்ந்து ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறுகளாக மாறி வாயுவாக வெளியேறுகின்றன. இம்

மாற்றங்களைப் பின்வரும் சமன்பாடுகளால் காட்டலாம் :

$$2H^+ + 2(e^-) \text{ எலெக்ட்ரான்கள் } \longrightarrow 2H$$

$$2H \longrightarrow H_2 \text{ வாயு}$$

மீண்டும் எலெக்ட்ரான்கள் கரைசலிலிருந்து நேர் மின்முனை வழியாகக் குளோரின் அயனிகளின் மின்னிறக்கம் காரணமாக (discharge) வெளியேறும்பொழுது, குளோரின் அயனி ஓர் எலெக்ட்ரானை மின்முனையில் விட்டவுடன் குளோரின் அணுவாக மாறுகிறது. எலெக்ட்ரான்கள் நேர் மின்முனையிலிருந்து கம்பி வழியாக மின்கல அடுக்கில் புகுந்துவிடுகின்றன. குளோரின் அணுக்கள் கூடிக் குளோரின் மூலக்கூறுகளாக மாறி, வாயுவாக வெளியேறுகிறது. இம்மாற்றங்களைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடுகளால் காட்டலாம் :

$$2Cl^- \longrightarrow 2Cl + 2e^- \text{ எலெக்ட்ரான்கள்}$$

$$2Cl \longrightarrow Cl_2 \text{ (வாயு)}$$

ஆகையால், இரண்டு ஹைட்ரஜன் அயனிகள் இரண்டு எலெக்ட்ரான்களை எதிர் மின்முனையிலிருந்து விலக்கி ஹைட்ரஜன் வாயுவாக மாறுகின்றன. இரண்டு எலெக்ட்ரான்களை மின் சுற்றின் எதிர்மின் பக்கத்திலிருந்து நேர்மின் பக்கத்திற்கு மாற்றியதுதான் இதன் முடிவு. மின்சுற்றுப் பூர்த்தியடைந்த நிலையில், நேர் அயனிகள் (anions) நேர் மின்முனைக்கும் (anode) எதிர் அயனிகள் (cations) எதிர் மின்முனைக்கும் (cathode) நகருகின்றன. இத்துகள்கள் மின்னேற்றம் கொண்டவை களாதலால் இவைகளின் இடப்பெயர்ச்சியே மின்னோட்டம் எனக் கொள்ளப்படுகிறது. முடிவாக அயனிகள் நகருவதால் எலெக்ட்ரான்கள் கரைசல் வழியாக மின்னோட்டம் செல்லும் திசையில் செல்லுகின்றன. ஒவ்வொரு வகை அயனியும் மின்னேற்றம் கொண்டிருப்பதால் தன் பங்கிற்கு மின்னோட்டம் கரைசல் வழியாகச் செல்வதற்கு உதவுகிறது.

எதிர் மின்முனையின் அருகிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அயனிகள் மின்னிறக்கம் செய்யப்பட்டதனால் தனித்தியங்காதாகையால், சோடிய அயனிகள் எதிர் மின்முனையை நோக்கி விரைந்து மின் நடுநிலையை (electrical neutrality) உண்டாக்குவதனால், எதிர்மின் முனையைச் சுற்றி சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு உண்டாகிறது.

மின் பகுபொருள் கடத்தியின் வழியாக மின்னோட்டத்தைச் செலுத்துவதால் உண்டாகும் வேதிமாற்றம், மற்றும் இட மாற்றம் இவைகளுக்கு 'மின் பகுப்பு' (electrolysis) எனப்

பெயர். மேற்கூறிய விவரங்களிலிருந்து மின்பகுப்பு முறைக்கான இரு காரணங்களை அறியலாம். அவையாவன: (1) எலெக்ட்ரான்கள் கரைசலில் நுழைவதும் பின் வெளியேறுவதும் மின்முனைகளில் ஏற்படும் வேதிமாற்றங்களினால் நடைபெறுகின்றன. (2) அயனிகளின் இடப்பெயர்ச்சியினால் எலெக்ட்ரான்கள் கரைசலின் வழியாகச் செல்லுகின்றன. எத்தனை எலெக்ட்ரான்கள் கரைசலில் நுழைகின்றனவோ அத்தனை எலெக்ட்ரான்கள் மாத்திரமே வெளியேறுகின்றன.

## ஃபாரடேயின் மின்பகுப்பு விதிகள்
## (Faraday's Laws of Electrolysis)

நேர் மின்முனையில் மின்னோட்டம் பாய்வதால் ஏற்படும் வேதிவினை மின்முனையில் அயனிகள் படிவதாக மாத்திரமல்லாமல், அயச அயனிகளை அயக அயனிகளாக மாற்றும் ஆக்ஸிஜனேற்ற (Oxidation) வினையை ஒத்த எந்த வினையாகவோ அல்லது உலோகம் கரைவதாகவோ இருக்கலாம். அதேவிதமாக எதிர் மின்முனையில் ஏற்படும் ஆக்ஸிஜனிறக்க (reduction) வினைகள் அயோடின் அயோடைடு அயனியாக மாறுவது, ஸ்டானிக் அயனி ஸ்டானஸ் அயனியாக மாறுவது போன்ற ஆக்ஸிஜனிறக்க வினைகளாக இருக்கலாம். எவ்வகையான வினைகள் நடப்பினும், மின்முனையில் நடக்கும் வினையில் சம்பந்தப்பட்ட பொருளின் நிறையும், கரைசலின் வழியாகச் செல்லும் மின்னேற்றத்தின் அளவும் நேர்விகிதச் சமமாக இருக்குமென்ற உண்மையை மைக்கேல் ஃபாரடே என்னும் விஞ்ஞானி வெளியிட்டார். இது முதல் மின்பகுப்பு விதியாகும். இவ்விதியைப் பயன்படுத்தி ஒரு கிராம் சமான எடை வெள்ளியைப் படியவைக்க எவ்வளவு மின்னேற்றம் தேவைப்படும் எனக் கணக்கிடலாம். ஒரு கூலம், 0·001118 கிராம் வெள்ளியைப் படியவைப்பதாலும், படியும் பொருளின் நிறையும் பாயும் மின்னேற்றத்தின் அளவும் நேர்விகிதச் சமமாயிருப்பதாலும், ஒரு கிராம் அணு எடை வெள்ளியான 107·87 கிராமைப் படியவைக்க $107{\cdot}87 / 0{\cdot}00118 = 96{,}487$ கூலம் மின்னேற்றம் தேவைப்படும்.

ஃபாரடே பல சோதனைகளின் மூலம் கண்டறிந்த உண்மைகளைத் தன்னுடைய இரண்டாவது மின்பகுப்பு விதியாக வெளியிட்டார். அவ்விதியாவது: 'வெவ்வேறு கரைசல்களில் ஒரேயளவு மின்னேற்றம் செலுத்தப்பட்டால் வெளிவிடப்பட்ட பொருள்களின் நிறையும் அப் பொருள்களின் சமான எடை எண்களும் நேர்விகிதச் சமமாயிருக்கும்'.

96,500 கூலம் மின்னேற்றம் ஒரு கிராம் சமான எடை வெள்ளியைப் படியவைத்தால், ஃபாரடேயின் இரண்டாவது விதிப்படி, 96,500 கூலம் மின்னேற்றம் ஒரு கிராம் மூலக்கூறெடை நிறையளவு எப்பொருளையும் வெளியேற்றும்.

**ஃபாரடே விதிகளின் பயன்கள்**

(1) மின் பகுப்பு ஏற்படும் மாற்றங்களில் படியும் பொருளின் எடையைக் கணக்கிடலாம்.

**மாதிரிக் கணக்கு**

வெள்ளி நைட்ரேட்டுக் கரைசலில், வெள்ளி மின்முனைகளைப் பயன்படுத்தி 0·20 ஆம்பியர் மின்னேற்றத்தை 30 நிமிடங்களில் செலுத்தினால் எவ்வளவு வெள்ளி படியும்?

30 நிமிடங்களில் பாயும் மின்னேற்றத்தின் அளவு

$$= 30 \times 60 \times 0{\cdot}2$$

$$= 360 \text{ கூலங்கள்};$$

ஆகையால், படியும் வெள்ளியின் கிராம் சமான எடைகள் 360/96,500;

இவ் வெள்ளியின் சமான எடை எண்ணால் பெருக்கினால்,

$$\frac{360}{96,500} \times 107{\cdot}87 = 0\ 4024 \text{ கிராம்கள்.}$$

(2) ஃபாரடே மின்பகுப்பு விதியைப் பயன்படுத்திக் கரைசலின் மூலம் செல்லும் மின்னேற்றத்தின் அளவைக் கணக்கிடலாம். இதற்குப் பயன்படும் கலத்திற்கு மின்முறிகலம் அல்லது கூலாமீட்டர் என்று பெயர். வெள்ளிக் கூலாமீட்டரைச் சாதாரணமாகப் பயன்படுத்துவது வழக்கம். பிளாட்டினக் கிண்ணம் எதிர் மின்முனையாகவும் கலமாகவும் பயன்பட வெள்ளிக் கம்பி நேர் மின்முனையாக இருக்கும். வெள்ளி நைட்ரேட்டுக் கரைசல் மின்பகுப்புப் பொருளாகும். மின் பகுப்புக்குமுன் கிண்ணத்தை எடைபோட்டு, மின்பகுப்புக்குப் பின் திரவத்தை இறுத்து எடுத்துவிட்டு, கிண்ணத்தில் படிந்த வெள்ளியைச் சுத்த நீரால் நன்றாகக் கழுவிவிட்டு உலர்த்தி, கிண்ணத்தையும் அதில் படிந்த வெள்ளியையும் எடை போட

வேண்டும். எடை உயர்விலிருந்து, எவ்வளவு மின்னேற்றம் பாய்ந்து சென்றிருக்க வேண்டுமென்று கணக்கிடலாம்.

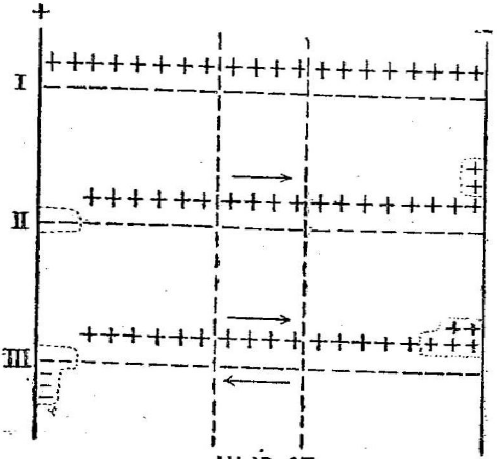
அயோடின் கூலாமீட்டர் என்பதில், மின்னேற்றம் பொட்டாசிய அயோடைடு கரைசலில் பாய்ந்து செல்லும்போது வெளியாகும் அயோடினை சோடியம் தயோசல்ஃபேட்டு அல்லது ஆர்சீனியஸ் அமிலத்துடன் வினைபுரியவைத்துக் கணக்கெடுக்கலாம். காப்பர் சல்ஃபேட்டுக் கரைசலில் காப்பர் மின்முனைகளை வைத்துக் காப்பர் கூலாமீட்டர்களையும் பயன்படுத்தலாம்.

(3) ஃபாரடே விதியைப் பயன்படுத்திச் சமான எடை எண்களைக் கணக்கிடும் முறையை முன்னமேயே பார்த்தோம் (அத்தியாயம் 2).

## அயனிகளின் இடப்பெயர்வு (Migration of Ions)

### மின்பெயர்ச்சி எண் (Transport Number)

மின் உந்து விசையின் (electromotive force) காரணமாக நேர் அயனிகளும் எதிர் அயனிகளும் சமான அளவுகளில் மின்முனைகளில் மின்னிறக்கம் செய்யப்பட்டாலும் இவ்வயனிகளின்




படம்-45

வேகம் சமமாயிருப்பதில்லை. இவ்வுண்மையை மேற்ண்ட படம் விவரிக்கிறது (படம் 45). ஒரு மின் பகுப்புக் கலத்தில்,

நேர்க்குறி, எதிர்க்குறி இவைகளால் குறிக்கப்பட்ட அயனிகள் சமான எண்ணிக்கையில் இருக்கின்றன. கரைசல் எப்பொழுதும் மின் நடுநிலையிலிருப்பதால், இருவகை அயனிகளும் சமான எண்ணிக்கையில்தான் இருக்கவேண்டும். முதல் வரிசை, மின் பகுப்புத் தொடங்குமுன் அயனிகளின் நிலையை விளக்குகிறது. இரு மின்முனைகளுக்குமுள்ள மின்னழுத்த பேதம் காரணமாக எதிர் அயனிகள் மட்டும் எதிர் மின்முனையை நோக்கி நகர்வதாகக் கொள்வோம். மற்றும், குறிப்பிட்ட நேரத்தில் இரண்டு அயனிகள் நகர்ந்தால் ஏற்படும் நிலையை இரண்டாவது வரிசை காட்டுகிறது. ஒவ்வொரு மின்முனையிலும் சோடி இல்லாது தனித்திருக்கும் இரண்டு அயனிகள் மின்னிறக்கம் செய்யப் படுகின்றன. நேர்மின்முனையில் இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் செலுத்தப்பட்டு, எதிர் மின்முனையிலிருந்து இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் வாங்கப்படுகின்றன. எதிர் அயனிகள் மட்டும் நகருவதாகக் கொண்டாலும், சமான அளவுள்ள இருவகை அயனிகளும் முறையே இரு மின்முனைகளிலும் மின்னிறக்கம் செய்யப்படுவது தெரிகிறது. எதிர் அயனிகள் ஒரு பக்கம் நகரும்பொழுது அதே நேரத்தில் மூன்று நேர் அயனிகள் எதிர்ப்பக்கம் நோக்கி நகருவதாகக் கொள்வோம். இந்நிலையில் அயனிகளின் வேகம் 2 : 3 என்னும் விகிதத்திலிருப்பதை மூன்றுவது வரிசை காட்டுகிறது. அயனிகளின் வேகத்தில் மாறுதல் இருந்தபோதிலும் $2 + 3 = 5$ அயனிகள் ஒவ்வொரு மின் முனையிலும் மின்னிறக்கமாவதைப் பார்க்கிறோம். ஆகவே, அயனிகள் எந்த வேகத்தில் நகர்ந்தாலும் மேற்கண்ட முடிவு பொருந்தும்.

மேலே சொன்ன விவரப்படி பார்த்தால், மொத்த மின்னிறக்கம் செய்யப்பட்ட அயனிகளின் தொகையும், அதாவது, கரைசல் வழியாகக் கொண்டுசெலுத்தப்பட்ட மொத்த மின்னேற்றத்தின் அளவும், இரண்டு அயனிகளின் வேகங்களின் கூட்டுத் தொகையும் நேர்விகிதச் சமமாக இருக்க வேண்டும். ஒரே கரைசலில் ஒரே நிலையில் $u_+$ என்பது எதிர் அயனிகளின் வேகமாகவும், $u_-$ நேர் அயனிகளின் வேகமாகவும் கொண்டால், கரைசலின் வழியாகக் கொண்டுசெலுத்தப்பட்ட மொத்த மின்னேற்றமும் இரு வேகங்களின் கூட்டுத் தொகையான $u_+ + u_-$ உம் நேர்விகிதச் சமமாயிருக்கும். ஒவ்வொரு வகை அயனியும் கொண்டுசெல்லும் மின்னேற்றத்தின் அளவும் அதன் வேகமும் நேர்விகிதச் சமமாயிருக்கும். ஆதலால், மொத்த அளவில் ஒவ்வோர் அயனியும் கொண்டுசெல்லும் பின்ன அளவிற்கு மின்பெயர்ச்சி எண் என்று பெயர்.

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}$$ மற்றும் $$t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}.$$ ஆகையால்,

$t_+ + t = 1$. இங்கு $t_+$,t– என்பன முறையே எதிர் அயனி, நேர் அயனி இவைகளின் மின்பெயர்ச்சி எண்களாகும். இம் முடிவிலிருந்து மற்ற வகை அயனியின் வேகத்தை ஒப்பிட்டுப் பார்க்கையில், வெகு வேகமாக நகரும் ஒரு வகை அயனி அதிகமான அளவு மின்னேற்றத்தைக் கொண்டுசெல்கிறது என்று நாம் தெரிந்துகொள்கிறோம். மின்பெயர்ச்சி எண்ணைக் கணக்கிட அயனிகளின் உண்மையான வேகத்தை நாம் தெரிந்து கொள்ள வேண்டியதில்லை. அவைகளின் ஒன்றுக்கொன்று ஒப்பிட்ட வேகங்கள் தெரிந்தால் போதும்.

## மின்பெயர்ச்சி எண்ணை அளவிடுதல் — ஹிட்டார்ஃப் முறை (Method of Measuring Transport Numbers — Hittorf Method)

படம் 45-ல் இரண்டாவது வரிசையில் நேர் அயனிகள் அசையாமலிருக்க இரண்டு எதிர் அயனிகள் நகர்ந்திருந்தும்கூட நேர் மின்முனையைச் சுற்றி, அதாவது, நேர் மின்முனை அறையில் மொத்த அயனிகளின் தொகை எட்டிலிருந்து ஆறுக்குக் குறைந்தும், ஆனால், எதிர் மின்முனை அறையில் எவ்வித மாற்றமும் ஏற்படாமலும் இருக்கிறது. அதே விதமாக அயனிகளின் வேகங்கள் 2 : 3 என்ற விகிதத்திலிருக்கும்பொழுது, நேர் மின்முனை அறையில் இரண்டும், எதிர்மின்முனைஅறையில் மூன்றும் குறைவுபடுகின்றன. பொதுவாக மின்னோட்டம் செலுத்துகையில், ஒரு மின் அறையிலிருந்து குறையும் மின்பகுப்புப் பொருளின் சமான அளவும், அங்கிருந்து வெளியேறும் அயனியின் வேகமும் நேர்விகிதச் சமமாக இருப்பது தெரிகிறது. ஆகையால்,

$$\frac{\text{நேர் மின்முனை அறையிலிருந்து நகரும் சமான அளவு}}{\text{எதிர் மின் முனையிலிருந்து நகரும் சமான அளவு}} = \frac{\text{எதிர் அயனியின் வேகம்}}{\text{நேர் அயனியின் வேகம்}}$$

$$= \frac{u_+}{u_-}.$$

இரண்டு அறைகளிலுமிருந்து நகரும் சமான அளவு $u_+ + u_-$ - க்குநேர்விகிதச் சமமாயிருக்கும். அந்த அளவும், இரு மின்முனைகள் ஒவ்வொன்றிலும் படிந்த அளவும், அதாவது, கரைசலின் வழியாக இருபுறங்களிலும் சென்ற அளவும் சமமாயிருக்

கின்றன. ஆகையால், மேற்கண்ட சமன்பாட்டின்படி,

$$\frac{u_+}{u_+ + u_-} = t_+ = \frac{\text{நேர்மின்முனை அறையிலிருந்து விலகும் சமான அளவு}}{\text{மின்னோட்டத்தின் சமான அளவு}}$$

$$\frac{u_-}{u_+ + u_-} = t_- = \frac{\text{எதிர்மின்முனை அறையிலிருந்து விலகும் சமான அளவு}}{\text{மின்னோட்டத்தின் சமான அளவு}}$$

ஆகின்றன.

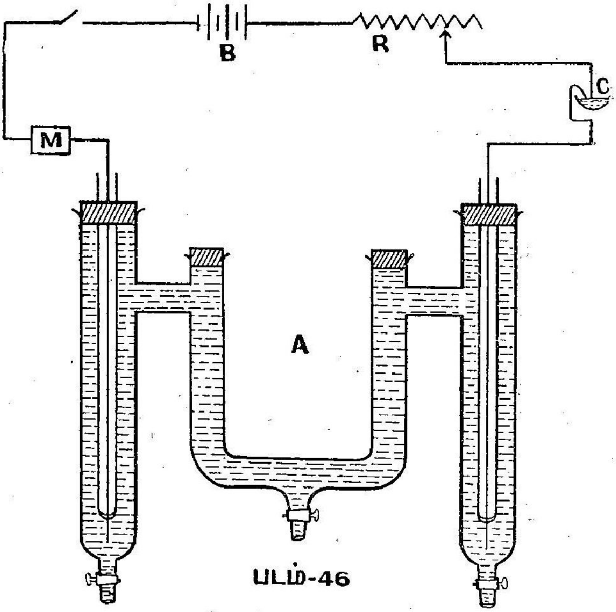
ஹிட்டார்ஃப் என்பவரால் வகுக்கப்பட்ட முறையில் இவ்விரு சமன்பாடுகளையும் பயன்படுத்தி, அயனிகளின் மின் பெயர்ச்சி எண்களைக் கணக்கிடலாம்.

மொத்த மின்னேற்றச் சமான அளவைக் கணக்கிட ஒரு கூலாமீட்டரைக் கரைசலுடன் அதே மின் சுற்றில் இணைத்து, ஒரே அளவு மின்னேற்றம் இரு கலங்களிலும் செல்லுமாறு வைக்கவேண்டும். இரு சமன்பாடுகளிலுமுள்ள பின்னத்தின் கீழெண்ணைக் கூலாமீட்டரில் படிந்த வெள்ளி அல்லது செம்பின் சமான அளவுகள் கொடுக்கின்றன. சோதனைக் கலத்தில் நேர் மின் அறையிலோ அல்லது எதிர் மின் அறையிலோ ஏற்பட்டிருக்கும் அடர்வு மாற்றத்தை அளந்தெடுத்துப் பின்னத்தின் மேலெண்ணைக் கணக்கிடலாம். இரு மின்பெயர்ச்சி எண்களின் கூட்டுத் தொகை ஒன்றாகையால், இரண்டு அறைகளிலுமுள்ள கரைசல்களையும் சோதிக்க வேண்டியதில்லை. ஓர் அயனியின் மின் பெயர்ச்சி எண் தெரிந்தால் மற்றதைக் கணக்கிட்டு விடலாம்.

ஹிட்டார்ஃப் முறையில் மின்பெயர்ச்சி எண்களை அளக்கும் போது இரண்டு அறைகளிலுமுள்ள கரைசல்கள் கலக்காமல் பார்த்துக்கொள்ள வேண்டும். அதற்காக ஒரு நடு அறையையும் சேர்த்துக்கொண்டு மின்னேற்றம் ஏற்படுவதால் நடு அறைக் கரைசலில் அடர்வு மாற்றம் ஏற்படாமல் பார்த்துக் கொள்வது வழக்கம்.

சோதனை முறையில் பயன்படுத்தும் சாதனத்தைப் படம் (படம் 46) காட்டுகிறது. இச் சாதனத்தில் A என்ற மின் பெயர்ச்சிக் கலமும் (transport cell), C என்ற வெள்ளிக் கூலாமீட்டரும், R என்ற தடைமாற்றியும் (Rheostat), M என்ற மில்லி அம்மீட்டரும், K என்ற மின்சுற்றைப் பூர்த்தி செய்யும் சாவியும் வரிசையாக B என்னும் பாட்டரியுடன் இணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. மின்பெயர்ச்சிக் கலத்தில்

கரைசலை விட்டு, மின்சுற்றைப் பூர்த்தி செய்து, கணிசமான அளவு உலோகம் படியும்வரை பொறுத்திருக்க வேண்டும். சுமார் 3 அல்லது 4 மணிநேரம்வரை 0·1 அல்லது 0·2 ஆம்பியர் மின்னோட்டத்தைச் செலுத்தவேண்டும். மின்னோட்டத்தை




படம்-46

நிறுத்திவிட்டு, மின்முனை அறையிலுள்ள கரைசலை வெளியில் எடுத்து, சோதனை மூலம் அடர்வுகளைக் கணக்கிடவேண்டும். கூலாமீட்டரில் எதிர் மின்முனையில் அதிகரிக்கும் எடையளவு, மின்பெயர்ச்சிக் கலத்தின் வழிச் சென்ற மின்னேற்றத்தின் அளவைக் கொடுக்கிறது. தொடக்கத்தில் கரைசலின் அடர்வும் தெரிந்திருந்தால் மின்பெயர்ச்சி எண்ணைக் கணக்கிடலாம்.

**மாதிரிக் கணக்கு**

0·2 மோலால் காப்பர் சல்ஃபேட் கரைசலை மின்பெயர்ச்சிக் கலத்தில் எடுத்து, தாமிர மின்முனைகளை வைத்து, மின்பகுப்புச் செய்யப்பட்டது. எதிர் மின் அறையிலுள்ள கரைசலில் 36·434 கிராம் எடையில் 0·441 கிராம் தாமிரம் இருந்தது. கூலாமீட்டரில் எதிர் மின்முனையில் படிந்த வெள்ளியின் எடை 0·0405 கிராம். அயனிகளின் மின் பெயர்ச்சி எண்களைக் கணக்கிடுக.

எதிர் மின்முனை அறையிலுள்ள 36·434 கிராம் காப்பர் சல்ஃபேட்டிலுள்ள காப்பரின் எடை = 0·4415 கிராம். இதைக் காப்பர் சல்ஃபேட்டாக மாற்றினல் $0{\cdot}4415 \times \frac{CuSO_4}{Cu} = 0{\cdot}4415 \times \frac{159{\cdot}5}{63{\cdot}5} = 1{\cdot}109$ கிராம். இந்த அளவு கரைசலிலுள்ள நீரின் எடை = 36·434—1·109 = 35·325 கிராம். மின்பகுப்புக்கு முன் கரைசலின் அடர்வு 0·2 மோல். ஆகையால், ஒவ்வொரு கிராம் நீரும் $\frac{0{\cdot}200}{1000} \times Cu\,SO_4 = \frac{0{\cdot}200}{1000} \times 159{\cdot}5$ கிராம்கள் காப்பர் சல்ஃபேட்டைக் கொண்டிருக்கும். ஆகையால், 35·325 கிராம் நீரிலுள்ள காப்பர் சல்ஃபேட்டின் எடை = $35{\cdot}325 \times \frac{0{\cdot}2}{1000} \times 159{\cdot}5 = 1{\cdot}1276$ கிராம்.

ஆகையால், எதிர் மின்முனை அறையில் காப்பர் சல்ஃபேட்டின் எடைக்குறைவு = 1·1276 — 1·109 கிராம்=0·0186 கிராம். இதைக் கிராம் சமான எடையில் காட்டினல் $\frac{2 \times 0{\cdot}0186}{159{\cdot}6} = 0{\cdot}000233$. மின்கலத்தில் செலுத்தப்பட்ட மின்னேற்றத்தின் அளவு 0·0405 கிராம் வெள்ளிக்குச் சமானம். அதாவது, $\frac{0{\cdot}0405}{Ag} = \frac{0{\cdot}0405}{107{\cdot}87} = 0{\cdot}000375$ கிராம் சமான எடை.

ஆகையால், மின்பகுப்புக் கலத்தின் எதிர் மின்முனையில் படிந்த காப்பரினல் ஏற்படும் எடைக் குறைவு 0·000375 கிராம் சமான எடையாக இருக்கவேண்டும். ஆனல், சோதனையில் கண்ட உண்மையான எடைக் குறைவு 0·000233 தான். இவ்விரண்டு அளவுகளுக்குமுள்ள பேதமான 0·000375 — 0·000233 = 0·000142 கிராம் சமான எடையளவு வெளியிலிருந்து இந்த அறைக்கு வந்திருக்கவேண்டும். எதிர் மின்முனை அறையை நோக்கி வரும் அயனி காப்பர் அயனியாதலால், இதன் மின் பெயர்ச்சி எண் $t_+ = \frac{0{\cdot}000142}{0{\cdot}000375} = 0{\cdot}379$.

சல்ஃபேட்டு அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண் $t_- = 1 - 0{\cdot}379 = 0{\cdot}621$. இவ்விதமாக சோடியம் குளோரைடு கரைசலில் நேர் மின்முனையாக காட்மியத்தையும் எதிர் மின்முனையாக பிளாட்டினத்தையும் பயன்படுத்தி, சோடியம், குளோரைடு ஆகிய இரண்டு அயனிகளின் மின்பெயர்ச்சி எண்களை ஹிட்டார்ஃப் கணக்கிட்டார்.

**அயனிகளின் தொடர்பற்ற தனி வேகங்களிலிருந்து மின் பெயர்ச்சி எண்களைக் கணக்கிடுதல் (Determination of Transport Numbers by Absolute Velocities of Ions)**

அயனிகளின் உண்மையான வேகம் நாம் நினைப்பதைவிட மிகக் குறைவாக இருக்கின்றது. எல்லா அயனிகளையும்விட அதிக வேகமாக நகரும் ஹைட்ரஜன் அயனியின் வேகம் ஒரு வோல்ட் மின்னழுத்த மாறுதலில் 0·00325 செ.மீ./ விநாடியாகும்.

படம்-47

லாட்ஜ் (Lodge) என்பவர் நகரும் வரம்பு முறையால் (moving boundary method) அயனிகளின் உண்மையான வேகத்தை அளந்தார். ஒரு துளி காரத்தையும் சிறிது பினால்ப்தலீனையும் சேர்த்த செந்நிறம் ஊட்டிய இறுகிய அகர்—அகர் (agar—agar) பாகைப் (jelly) படத்தில் காட்டியபடி (படம் 47) இருபுறமும் வளைந்த குழாயில் எடுக்க வேண்டும். குழாயின் ஒரு பக்கத்தில் சோடியம் சல்ஃபேட்டுக் கரைசலும் மறுபக்கத்தில் நீர்த்த அமிலமும் நிரப்ப வேண்டும். மின்னோட்டத்தைச் செலுத்தி, ஹைட்ரஜன் அயனி நகரும்போது காரத்தை அழிப்பதனால், குழாயிலுள்ள பொருளின் நிறம் படிப்படியாக மாறும் வேகத்தைக் கொண்டு அவ்வயனியின் வேகத்தை அளக்கலாம்.

படம்-48

இரு கரைசல்களின் ஒளிவிலகல் எண்களின் (refractive indexes) வேறுபாட்டை அளந்து இம்முறையை நிறமற்ற அயனிகளின் மின்பெயர்ச்சி எண்களைக் காணுதற்கும் பயன்படுத்தலாம். சோதனைக்குட்படுத்தப்பட்ட BA என்னும் உப்புக் கரைசலை மற்றும் இரு கரைசல் அடுக்குகளுக்கிடையில் வைக்கவேண்டும். இவ்வுப்புகள் ஒவ்வொன்றிலும் BA என்னும் உப்பிலுள்ள அயனிகளில் ஒன்று பொதுவாக இருக்க வேண்டும். உதாரணமாக, BA என்னும் உப்புப் பொட்டாசியம் குளோ

ரைடினல் B'A, லித்தியம் குளோரைடாகவும், BA', பொட்டா சியம் அசிடேட்டாகவும் இருக்கலாம். படத்தில் (படம்-48) காட்டியபடி a-யும் b-யும் தொடக்க வரம்புகளாகும். மின்னேட்டம் செலுத்தப்பட்டால் வரம்புகள் a'-க்கும் b'-க்கும் நகருகின்றன. aa', மற்றும் bb' ஆகிய இரண்டு இடைவெளிகளும் முறையே B, A ஆகிய அயனிகளின் வேகங்களுக்கு நேர் விகிதச் சமமாக இருக்கும். ஆகையால்,

$$\frac{aa'}{aa'+bb'} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = t_+$$

மற்றும்,

$$\frac{bb'}{aa'+bb'} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = t_-.$$

**மின் பெயர்ச்சி எண்களை அளந்து கண்ட முடிவுகள் — அணைவு அயனிகள் (Complex Ions)**

அயனிகளின் மின்பெயர்ச்சி எண்களைப்பற்றி விவரிக்கும் பொழுது மின் முனைகளைச் சுற்றி ஏற்படும் அடர்வு மாற்றங்களைக் கொண்டு அயனிகளின் ஒன்றுக்கொன்று ஒப்பிட்ட வேகங்களை நிர்ணயித்தோம். மற்றும், ஓர் உலோக உப்பு நீரில் கரைந்தவுடன் பிரிகை புரியும்போது உலோக அயனியான எதிர் மின்னேற்ற அயனியையும், அலோக அயனியான நேர் மின்னேற்ற அயனியையும் கொடுப்பதாகக் கொண்டோம். சில சமயங்களில் விபரீதமான முடிவுகள் ஏற்பட்டுவிடுகின்றன. பொட்டாசியம் வெள்ளி சயனைடை மின் பகுப்புச் செய்யும்போது, வெள்ளி, எதிர் மின்முனையை நோக்கிச் செல்லாமல் நேர் மின்முனையை நோக்கிச் செல்கிறது.. ஆகையால், கரைசலில் வெள்ளி எதிர் அயனியாக இல்லையென்பது தெளிவாகிறது. இவ்வுப்பிலும் இன்னும் சில பொருள்களிலும் நடுநிலையான மூலக்கூறுகளுடன் அயனி கூடி அணைவு அயனிகளைக் கொடுக்கிறது எனத் தெரிகிறது. இங்கு சயனைடு அயனிகள் வெள்ளி சயனைடு மூலக்கூறுடன் கூடி வெள்ளி அணைவு அயனியான $[Ag(CN)_2^-]$ நேர் அயனியைக் கொடுக்கிறது.

காட்மியம் அயோடைடு உப்பு ஒரு குறிப்பாகக் கவனிக்க வேண்டிய உதாரணம். இதன் மின் பெயர்ச்சி எண்களைப் பல அடர்வு நிலைகளில் அடுத்துவரும் பட்டியல் காட்டுகிறது.

**காட்மிய அயோடைடு உப்புக் கரைசலில் காட்மிய அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண்**

| $CdI_2$ கிராம் சமான எடை/லிட்டர் | 0·01 | 0·02 | 0·05 | 0·1 | 0·5 | 1·0 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| மின்பெயர்ச்சி எண் | 0·444 | 0·443 | 0·396 | 0·296 | —0·003 | —0·42 |

அதிகமான அடர்வு நிலைகளில் காட்மியம் அயனியின் மின் பெயர்ச்சி எண்ணுக்கு எதிர்க்குறி இருப்பதைப் பார்த்தால், காட்மியம்அயனியுடன் எதிர்க்குறியுள்ள பொருளும் சேர்ந்திருக்க வேண்டுமென்பது தெளிவாகிறது. இரண்டு அயோடைடு அயனிகள், காட்மியம் அயோடைடு மூலக்கூறுடன் சேர்ந்து இரண்டு எதிர் மின்னேற்றம் கொண்ட காட்மியம் அணைவு அயோடைடு அயனிகளை ($CdI_4''$) கொடுக்கின்றன. ஆகையால் தான், இவ்வயனிகள் நேர்மின் முனைக்கு நகர்கின்றன. கரைசலின் அடர்வு குறையும்போது இவ்வணைவு அயனிகள் பிரிகை புரிந்து காட்மியம் எதிர் அயனியையும் அயோடைடு நேர் அயனியையும் கொடுக்கிறது. ஆகையால், கரைசலின் அடர்வு குறைந்த நிலையில் காட்மியம் அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண் நேர்க்குறி யோடும் மாருமலும் இருக்கிறது.

## நீர் சூழ் அயனிகள் (Hydration of Ions)

லித்தியம், சோடியம், பொட்டாசியம் ஆகிய மூன்று அயனிகளின் மின் பெயர்சசி எண்கள் இதே வரிசையில் உயருகின்றன.

| | $Li^+$ | $Na^+$ | $K^+$ |
|---|---|---|---|
| $t_+$ | 0·32 | 0·39 | 0·49 |

இவைகளில் லித்திய அயனி உருவில் சிறியதாகவும், பொட்டாசிய அயனி பெரியதாகவும் உள்ளவை. ஆகையால், லித்திய அயனி பொட்டாசிய அயனியைவிட வேகமாக நகரும் என நாம் எதிர்பார்ப்போம். இதற்கு நேர்மாருன முடிவை மின் பெயர்ச்சி எண்களின் அளவுகள் வெளிப்படுத்துகின்றன. இம் முடிவே அயனிகள் கரைசலில் நீர்சூழ்ந்த நிலையிலிருப்பதை உறுதிப்படுத்துகிறது.

உருவில் சிறிதான லித்தியம் அயனியைச்சுற்றி வன்மையான நிலைமின் புலம் (electrostatic field) உண்டாவதால், நீர் இருமுனை யிகளை (dipoles) அதிக அளவில் தன்னைச் சுற்றி ஈர்க்கின்றது.

உருவில் பெரிதான பொட்டாசிய அயனியைச் சுற்றி மிகவும் குறைவான நிலைமின் புலம் உண்டாவதால் நீர் மூலக்கூறுகளை அதன் பக்கம் அதிகமாக ஈர்ப்பதில்லை. இக்காரணத்தால் அதிக அளவில் நீர் மூலக்கூறுகள் சூழ்ந்த லித்தியம் அயனி பொட்டாசியம் அயனியைவிட உருவில் பெரிதாகிறது. ஆகையால், முன்னைய அயனி பின்னதைவிட மெதுவாக நகருகிறது.

## மின் கடத்துதிறன் (Electrical Conductance)

இரு கடத்திகளின் மின்தடைகளை ஒப்பிட்டுப் பார்க்க அவைகளின் நியம அளவுத் தடைத்திறனைப் பயன்படுத்தலாம். ஒரு செ.மீ. நீளமும் ஒரு ச.செ.மீ. குறுக்குப் பரப்புமுள்ள கடத்தியின் மின் தடைத்திறனை, நியம அளவுத் தடைத்திறன் (Specific resistance) எனக் கூறலாம். R என்பது மின்தடையாகவும், l என்பது கடத்தியின் நீளமாகவும், a என்பது அதன் குறுக்குப் பரப்பாகவும் கொண்டால், $R = \frac{Sl}{a}$. இங்கு S என்பது நியம அளவுத் தடைத்திறனாகும். ஒரு பொருளின் நியம அளவு கடத்துதிறனின் தலைகீழ் விகிதம் அப்பொருளின் நியம அளவு கடத்துதிறனாகும். இதை K என்னும் குறியால் காட்டுவது வழக்கம். இவ் வரையறை கரைசல்களுக்கும் பொருந்தும். இங்கு மின் கடத்துதிறன் கரைசல்களின் அடர்வுகளைப் பொறுத்திருப்பதால், இரண்டு கரைசல்களின் மின் கடத்து திறனை ஒப்பிட்டுப் பார்ப்பதாயிருப்பதால், அவைகள் சமான அடர்வு நிலையாயிருக்கவேண்டும்.

ஒரு கிராம் சமான எடை மின்பகு பொருளைக் கொண்ட கரைசலின் க.செ.மீட்டரில் காட்டிய பருமனையும், அக் கரைசலின் நியம அளவு கடத்துதிறனையும் பெருக்கினால் கிடைக்கும் தொகைக்குச் சமான எடையளவு கடத்துதிறன் (equivalent conductivity) என்று பெயர். அதை $\lambda$ என்ற குறியால் காட்டுவது வழக்கம். ஆகையால், $\lambda = K.V.$ மற்றும், C என்பது கிராம் சமான எடையில் கரைசலின் அடர்வானால், அதாவது, ஒரு லிட்டர் கரைசலில் 'C' கிராம் சமான எடை மின் பகுபொருள் இருந்தால், $\lambda = \frac{K1000}{C}$.

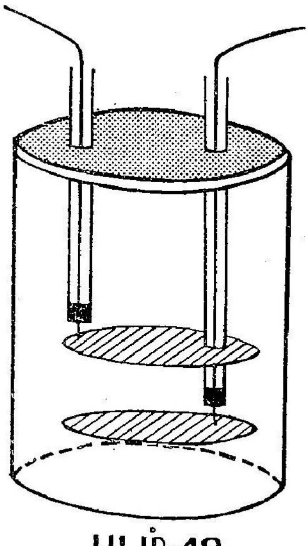
கிராம் மூலக்கூறெடை அளவு கடத்துதிறன் (molecular conductivity) என்பது, நியம அளவு கடத்துதிறனையும், ஒரு கிராம் மூலக்கூறெடை மின்பகுபொருளைக் கொண்ட கரைசலின்

க.செ.மீட்டரில் காட்டிய பருமனையும் பெருக்கினால் கிடைக்கும் தொகையாகும். இதை μ என்னும் குறியால் காட்டுவது வழக்கம்.

## மின் கடத்துதிறனை அளத்தல்

25°C வெப்ப நிலையில் சோடியம் குளோரைடு கரைசலின் சமான மின் கடத்துதிறனை அளத்தல், வெப்ப நிலையைப் பொறுத்து கடத்தியின் மின் தடைத்திறன் மாறுமாகையால், வெப்ப நிலையை 25°C-ல் மாறாமல் வைக்க வேண்டும்.

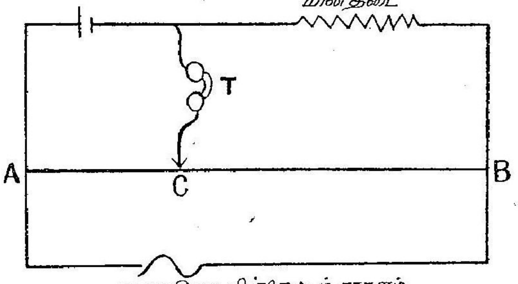
வீட்ஸ்ட்டன் சுற்றமைப்பு (Wheatstone bridge) முறையைச் சிறிது மாற்றி இங்குப் பயன்படுத்தலாம். படத்தில் (படம் 49) காட்டியுள்ள மின் கடத்துதிறன் அறிகலத்தை (conductivity cell) எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும். சோதனை செய்யும்பொழுது இரு மின்முனைகளுக்குமுள்ள இடைவெளி மாறாமலிருக்க வேண்டும். ஒரு பொருளின் மின் கடத்துதிறனை அமைப்பதற்கு இரு மின்முனைகளின் பரப்பும் அவைகளின் இடைவெளியும் தெரிய வேண்டும். இவ்விரண்டு அளவுகளையும் சோதனைமுறையில் அளப்பது கடினமாகையால், N/10 பொட்டாசியம் குளோரைடு கரைசலின் மின்தடையை இக் கலத்தைப் பயன்படுத்தி முதலில் கண்டறிவது வழக்கம். பொட்டாசியம் குளோரைடு கரைசலின் நியம மின் கடத்துதிறன் நன்கு தெரிந்த அளவாகையால், அதைக் கொண்டு கலத்தின் மாறிலியைக் கணக்கிட வேண்டும்.



படம்-49

மின் பகுபொருள்களின் வழியாக மின்னோட்டத்தைச் செலுத்தும்பொழுது மின்முனைகளில் வாயுக்கள் வெளிப்பட்டால் மின்னோட்டத் துருவகரணம் (electrolytic polarization) ஏற்படுகிறது. மின்முனைகளில் படிந்த வாயு, கரைசலின் மின் தடையை உயர்த்தியும் எதிர் மின் உந்து விசையை உண்டாக்கியும் விடுவதால் இதைத் தவிர்க்க வேண்டும். மாறு

திசை மின்னோட்டத்தைப் (alternating current) பயன்படுத்துவதால் இக் குறையை நிவர்த்திக்கலாம். தூண்டும் சுருள்கம்பியைப் (induction coil) பயன்படுத்தி மாறுதிசை மின்னோட்டத்தை அடையலாம். மற்றும், பிளாட்டினக் குளோரைடு கரைசலைக் கலத்தில் எடுத்து மாறு மின்னோட்டத்தைச் செலுத்தினால் இரு பிளாட்டின மின்முனைகளிலும் சமச் சீராகப் பிளாட்டினம் படிவதால், மின்னோட்டத் துருவகரணத்தைப் போக்கலாம். சாதாரண மின்னோட்டங்காட்டி (galvanometer) மாற்று மின்னோட்டத்திற்குப் பயன்படாதாகையால், தொலைபேசிகளைப் (telephone) பயன்படுத்தி படத்தில் காட்டியபடி (படம் 50) மின்சுற்றை அமைக்க வேண்டும். AB என்ற கம்பியைத் தொட்டுக்கொண்டிருக்கும் தொடர்பை (sliding contact) ஒரு முனையிலிருந்து மெதுவாக நகர்த்திக்கொண்டே போனால், தொலைபேசியில் ஒலி கீழ்மட்டத்திற்குப் போகு




மாறுதிசை மின்னோட்டச் சாதனம்
படம்-50

மிடத்தில் நிறுத்தி 'C' என்னும் புள்ளியைக் கண்டறிய வேண்டும். இச் சூழ்நிலையில் கம்பியின் இரண்டு இடைவெளிகளின் விகிதமும் இரண்டு மின் தடைகளின் விகிதமும் சமமாகும். அதாவது,

$$\frac{\text{மின் பகுபொருளின் மின்தடை}}{\text{பெட்டியிலுள்ள மின்தடை}} = \frac{AC}{BC}.$$

**கலத்தின் மாறிலியைக் கணக்கிடுதல் :** வாய்பாடுகளிலிருந்து N/10 பொட்டாசியம் குளோரைடு கரைசலின் நியம கடத்துதிறனை (specific conductivity) அறியலாம். நியம கடத்து திறனுக்கும் மின் தடைக்கும் உள்ள தொடர்பைப் பின்வரும் சமன்பாடு காட்டுகிறது. $K = \frac{1}{a \cdot R}$. இங்கு 1 என்பதும் a என்பதும்

மின்பகுபொருளின் நீளமும் அதன் குறுக்குப் பரப்புமாகையாலும் அவைகள் மாருமலிருப்பதாலும் $\frac{l}{a}$ என்னும் விகிதம் கல மாறிலியாகிறது (cell constant). நியம கடத்துதிறனை, அளந்தெடுத்த மின்தடையால் பெருக்கினால் கல மாறிலி கிடைக்கும். கலத்தை நன்றாகக் கழுவிவிட்டு, சோடியம் குளோரைடு கரைசலை ஊற்றி முன்போலவே மின்தடையைக் கணக்கிட வேண்டும். C என்பது கல மாறிலியாகவும், K′ என்பது கரைசலின் நியம கடத்துதிறனாகவும், R′ என்பது அதன் அளந்து கண்ட மின்தடையாகவும் கொண்டால், $K' = \frac{C}{R'}$. இதிலிருந்து K′ ஐக் கணக்கிடலாம்.

கொஞ்சமும் பிழையில்லாது அளக்க வேண்டுமானால் நீரைப் பல தடவை காய்ச்சி வடித்துச் சுத்தம் செய்து உபயோகிக்க வேண்டும். நீரின் /மின் தடையைக் கண்டு, அதைக் கரைசலின் மின் தடையிலிருந்து கழித்துவிடுவது வழக்கம். கோல்ராஷ் (Kohlrausch) என்னும் விஞ்ஞானி, நீரை 42 முறைகள் காய்ச்சி வடித்து, அதன் நியம கடத்துதிறனை $0{\cdot}043 \times 10^{-6}$ மோ (mho) என்று கண்டறிந்தார். ('மோ' என்பது கடத்துதிறனின் அலகு. மின் தடையை 'ஓம்' என்னும் அலகில் காட்டினால், அதன் தலைகீழ் விகிதத்தை 'மோ' என்னும் மின் கடத்துதிறனின் அலகில் காட்டலாம்.)

நீருடன் பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட் உப்பைச் சிறிது கலந்து உயர்ந்த கண்ணாடிக் கலங்களில் வெள்ளீயக் குளிர் சாதனத்தைப் பயன்படுத்தி 'மின் கடத்துதிறன் நீர்' (Conductivity water) தயார்செய்யலாம்.

**மாதிரிக் கணக்கு**

25°C வெப்ப நிலையில் $\frac{N}{50}$ பொட்டாசியம் குளோரைடு கரைசலைக் கொண்ட கலத்தின் மின்தடை 550 ஓம்கள். இவ்வெப்ப நிலையில் பொட்டாசியம் குளோரைடின் நியம மின் கடத்து திறன் $= 0{\cdot}002768$ மோ. இதே கலத்தில் $\frac{M}{10}$ $ZnSO_4$ கரைசலின் மின் தடை $72{\cdot}18$ ஓம்களாகக் கண்டறியப்பட்டது. $ZnSO_4$ கரைசலின் கிராம் மூலக்கூறெடை, கிராம் சமான எடை மின் கடத்துதிறன்களைக் கணக்கிடுக.

முதலில் கல மாறிலியைக் கணக்கிட வேண்டும். பொட்டாசியம் குளோரைடு கரைசலின் நியம மின் கடத்துதிறனை, மின் தடையினுல் பெருக்கினுல் கல மாறிலி கிடைக்கிறது.

$$0{\cdot}002768 \times 550 = 1{\cdot}523$$

நாக சல்ஃபேட் கரைசலின் நியமக் கடத்துதிறன் $= \dfrac{1{\cdot}523}{72{\cdot}18}$
$= 0{\cdot}0211$ மோ.

அதன் கிராம் மூலக்கூறெடை மின் கடத்துதிறன் $\mu Zn\,SO_4 = 0{\cdot}0211 \times$ ஒரு கிராம் மூலக்கூறெடையைக் கொண்ட கரைசலின் பருமன் (க.செ.மீட்டரில்). இங்கு $V = 10{,}000$ க.செ.மீ. ஆகையால், $\mu ZnSO_4 = 0{\cdot}0211 \times 10{,}000 = 211$ மோல்கள். கிராம் சமான எடை மின் கடத்து திறன் $\lambda\, ZnSO_4 =$ நியம மின் கடத்து திறன் $\times$ ஒரு கிராம் சமான எடையைக் கொண்ட கரைசலின் பருமன் (க.செ.மீட்டரில்). இங்கு $V = 5000$ க.செ.மீ. ஆகையால்,

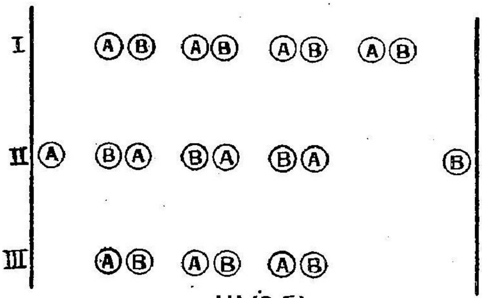
$$\lambda\, ZnSO_4 = 0{\cdot}0211 \times 5000 = 105{\cdot}5 \text{ மோல்கள்.}$$

மேலே போவதற்குமுன் பொருள்களின் பிரிகை எவ்விதம் உண்டாகின்றது என்று தெரிந்துகொள்வது நலம்.

**மின் பிரிகைக் கொள்கைகள்** (Theory of Electrolytic Dissociation,

**கிராட்டஸ் சங்கிலிக் கொள்கை** (Grotthus Chain Theory): மின் பகுபொருள்களின் பிரிகை, கரைசலினுள் ஏற்படாமல் மின்முனைகளில் மட்டும் ஏற்படுவதன் காரணத்தை கிராட்டஸ் என்னும் விஞ்ஞானி விளக்கினுர். மின்னேட்டம் பாய்ந்து செல்வதும், வேதி மாற்றங்கள் நடப்பதும் தொடர்ச்சியாகக் கரைசலிலுள்ள துகள்கள் முதலில் சிதைவடைந்தும், பிறகு திரும்பவும் கூடுவதாலும் உண்டாகின்றன என்பது அவருடைய வாதம். படத்தில் மூலக்கூறுகள் A B என்று காட்டப்பட்டிருக்கின்றன. கரைசலில் மின்முனைகளை வைத்தவுடன், முதல் வரிசையில் (படம் 51) காட்டியபடி, மூலக்கூறுகள் வரிசைப் படுத்தப்படுகின்றன என்று நம்பினுர். இரண்டாவது வரிசையில், மின்முனைகளின் ஈர்ப்பு ஆற்றலால் A பாகம் ஒரு மின்முனையில் இழுக்கப்பட்டு B பாகத்தைத் தனித்து விட்டு விடுகிறது. இது அடுத்துள்ள மூலக்கூறின் A பாகத்துடன்

கூடி மற்ருெரு B-யைத் தனித்துவிட, இக் காரியம் தொடர்ச்சியாக நடந்து, மற்ருெரு மின்முனையின் அருகிலிருக்கும் B பாகம் கூடுவதற்கு A பாகம் இல்லாமையால் மின்முனையில் மின்னிறக்கம் செய்யப்பட்டு வெளியாகிறது. இக் கொள்கையின்படி, மின்பகுப்பில் சிதையும் மூலக்கூறின் இரு பாகங்களும்




படம்-51

ஓரே மூலக்கூறிலிருந்து வெளிப்படாமல், வெவ்வேறு மூலக்கூறுகளிலிருந்து வருவது தெரிகிறது. மூன்ருவது வரிசையில் காட்டியபடி, B பாகம் வெளியேறியவுடன் மூலக்கூறுகள் முதலில் இருந்த நிலைக்கு எதிர்மாருக இருப்பதால், மீண்டும் சிதைவு ஏற்படுவதற்குமுன் மின்முனைகளின் ஈர்ப்பு ஆற்றலிஞல் சுற்றித் திரும்ப வேண்டியிருக்கிறது.

இக் கொள்கை ஓமின் விதிக்கு முரண்பாடாயிருக்கிறது. மின் ஆற்றல் முழுவதும் கரைசலின் மின் தடையை எதிர்ப்பதற்குப் பயன்படுகிறதேயொழிய மூலக்கூறுகளைச் சிதைப்பதற்கும், அவைகளைச் சுற்றித் திரும்புவதற்கும் பயன்படுவதில்லை. ஆகையால், இக் கொள்கை கைவிடப்பட்டது.

**கிளாஸியஸ் கொள்கை :** கரைசலில் மின் பகுப்புப் பொருள்கள் அயனிகளாக இருப்பதாகவும், இவ்வயனிகளுக்கும் பிரிகை புரியாத மூலக்கூறுகளுக்கும் ஒரு சமநிலை இருப்பதாகவும் கிளாஸியஸ் என்னும் விஞ்ஞானி வெளியிட்டார். எந்த நேரத்திலும் அயனிகள் கரைசலில் சொற்பமான எண்ணிக்கையிலிருப்பதாக அவர் கொண்டார். அயனிகள் மின்னேற்றம் கொண்டவைகளாதலால், மாற்று மின்முனைகளுக்கு இழுக்கப்பட்டு, அங்கு மின்னிறக்கம் செய்யப்பட்டு, மின்பகுப்பின் விளைபொருள்களாக வெளிப்படுகின்றன என்று முடிவு கட்டினுர். அர்ரீனியஸ் என்னும் விஞ்ஞானி இக் கொள்கையைச் சிறிது மாற்றி விரிவு படுத்திஞர்.

**அர்ரீனியஸின் மின்பகு பிரிகைக் கொள்கை**

எல்லா மின் பகுபொருள்களும் கரைசலில் இருக்கும்போது தாமாகவே ஓரளவு அயனிகளாக மாறுகின்றன என்பது இக் கொள்கையின் அடிப்படை. தனியணுவாகவோ அல்லது சில அணுக்கள் ஒன்றுசேர்ந்த கூட்டமாகவோ உள்ள அயனிகளே இணைதிறன் எண்ணுக்குச் சமமான மின்னேற்றத்தை உள்ளடக்கிக்கொண்டிருக்கின்றன. எந்த அணுக்களிலிருந்து அயனிகள் உண்டானவையோ அவ்வணுக்களின் பண்புகளும் அயனிகளின் பண்புகளும் முற்றிலும் வேறுபட்டவை. மின்பொருளின் சிதைவு, இருபுறமும் நடக்கும் காரியமாக, அதாவது, வேதிசம நிலையுள்ளதாகக் கருதப்படுகிறது. இச் சமநிலை ஏற்படுவது, வெப்பநிலை, கரைசலின்அடர்வு, மின் பகுபொருளின் தன்மை இவைகளைப் பொறுத்திருக்கிறது. இக் கொள்கையைக் கொண்டு, அர்ரீனியஸ், கரைசலின் நீர்த்தலைப் பொறுத்து மின் கடத்துதிறன் மாறுவதைவிளக்கினர். எளிதில் மின் பகுபொருள் (strong electrolyte) கரைசலில் எல்லா அடர்வு நிலைகளிலும் பெரும்பாலான அளவு அயனிகளாக மாறியிருப்பதாகவும், மேலும் நீரைச் சேர்த்தால் மின் பகுபொருள் முற்றிலும் அயனிகளாக மாறுவதால் மின் கடத்துதிறன் ஓர் உச்ச நிலையை அடைந்து நிலைத்துவிடுகிறது எனவும் விளக்கினர். மற்றும், எளிதில் மின் பகாப்பொருள் (weak electrolyte) கரைசலில் சாதாரண அடர்வு நிலைகளில் வெகு குறைவான அளவில் மின்பகு பிரிகை ஏற்படுவதாகவும், நீரைச் சேர்க்கச் சேர்க்க மின்பகு பிரிகை கூடுவதாகவும், வரம்பு கடந்த (infinite) நீர்த்த நிலையில் முற்றிலும் அயனிகளாக மாறுவதாகவும் விளக்கினர். கரைசலிலுள்ள அயனிகள் மாற்று மின்முனைகளை நோக்கி மின்புலத்தின் விசையால் இழுக்கப்பட்டு நகருகின்றன. மின்முனையில் அயனியின் மின்னிறக்கம் ஏற்பட்டு உலோகம் படியும் அல்லது வாயு வெளியேறும் அல்லது வேறு ஏதாவது வேதிமாற்றம் ஏற்படும். ஓமின் விதியை விளக்குவதற்கு அர்ரீனியஸ் கீழ்க்கண்ட விளக்கத்தைக் கொடுத்தார். மின் பகுபொருளை நீரில் கரைத்தவுடன் அயனிகள் உண்டாகிவிடுகின்றனவாகையால் மின் ஆற்றல் மூலக்கூறுகளை அயனிகளாக்குவதற்குத் தேவையில்லை.

ஊடுபரவலழுத்தம், ஆவியழுத்தக் குறைவு, கொதிநிலை ஏற்றம், உறைநிலை இறக்கம் போன்ற கரைசலின் பண்புகள் மின் பகுபொருள் கரைசல்களில் கணக்கிட்டுக்கொண்ட அளவுகளைவிட அதிகமாக இருப்பதை அர்ரீனியஸ் கொள்கை

விளக்குகிறது. கரைசலில் மின் பகுபொருள்களில் ஒரு பகுதி அயனிகளாக இருப்பதால், மொத்தத்துகள்களின் தொகை மூலக் கூறுகளின் தொகையைவிட எப்பொழுதுமே அதிகமாயிருக்கும் தொகைசார் பண்புகளான மேற்கண்ட நான்கு பண்புகளும் கரைசலிலுள்ள துகள்களின் தன்மைகளைவிட்டுத் தொகையை மட்டுமே பொறுத்தவையாகையால், முடிவு விபரீதமாகவும் அளவுக்குமேல் அதிகமாகவும் தெரிகிறது.

நீர்த்த கரைசலிலுள்ள மின் பகுபொருள்களின் பண்புகள் எல்லா அயனிகளின் பண்புகளின் கூட்டுத் தொகையாகுமென அர்ரீனியஸ் முடிவுகட்டினார். எளிதில் மின்பகு அமிலங்கள், காரங்கள் முதலியவைகளின் நடுநிலையாக்க வெப்பம் = 13,700 காலரிகள்/கிராம் சமான எடை. அர்ரீனியஸ் கொள்கையின்படி, உப்புகள் கரைசல்களில் அனேகமாக முழுமையும அயனிகளாக இருப்பதனால், அந்நடுநிலை வினைகளிலெல்லாம் ஹைட்ரஜன் அயனியும் ஹைட்ராக்ஸில் அயனியும் கூடி நீர் மூலக்கூறைக் கொடுப்பது ஒன்றுதான் நடக்கிறது. உதாரணமாக,

$$NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O$$

அதாவது, $Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^- \longrightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O$

அல்லது $H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$

ஆகையால், இவ்வகை நடுநிலையாக்கும் வினைகளிலெல்லாம் $H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$ என்னும் ஒரே வினை நடப்பதால், இவ் வினையைச் சார்ந்த வெப்பம்தான் கிடைக்கிறது.

ஒரு கரைசலில் மின் பகுபொருளின் பிரிகை வீதமென்பது ($a$) மொத்தத்தில் எந்தப் பின்ன அளவு அயனிகளாக நிற்கின்றதோ அந்த அளவைக் குறிக்கும். எல்லா மின் பகுபொருள்களும் வரம்பு கடந்த நீர்த்த நிலைகளில் முழுமையும் பிரிகை புரிந்துவிடுவதால் ஒரு குறிப்பிட்ட நீர்த்த நிலையில் பிரிகை வீதம், அந்நிலையில் சமான எடையளவு மின் கடத்துதிறனுக்கும், வரம்பு கடந்த நீர்த்த நிலையில் சமான எடையளவு மின் கடத்து திறனுக்குமுள்ள விகிதமாகும். அதாவது, $a = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$. அதே நேரத்தில் வான்ட் ஹாஃப் என்னும் விஞ்ஞானி, கரைசல்களின் தொகைசார் பண்புகளை ஆராயும்பொழுது, மின் பகுபொருள் கரைசல்களில் இப்பண்புகளின் அளவு விபரீதமாக இருப்பதைக்

கண்டார். சோதனைகளில் கண்ட தொகைசார் பண்புகளின் அளவுகளையும், அறிமுறையில் கண்ட தொகைசார் பண்புகளின் அளவுகளையும் இணைத்து 'i' என்னும் ஒரு குறியை வான்ட் ஹாஃப் கையாண்டார். ஆகையால்,

$$i = \frac{\text{சோதனை ஊடுபரவலழுத்தம்}}{\text{அறிமுறைம் ஊடுபரவலழுத்த}} = \frac{\text{சோதனை உறைநிலைத் தாழ்வு}}{\text{அறிமுறை உறைநிலைத் தாழ்வு}}$$

முதலியவையாகும். நீர்த்த கரைசல் சமன்பாடு $\pi V = iRT$. மற்றும், கரைசல்கள் அத்தியாயத்தில் $\alpha = \frac{i-1}{n-1}$ என்னும் சமன்பாட்டை அடைந்திருக்கிறோம்.

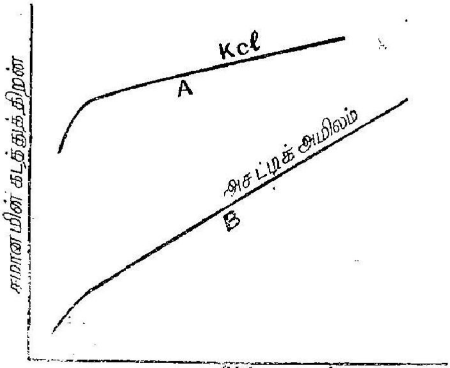
அர்ரீனியஸ், இச்சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி, $\alpha$-வின் மதிப்பைப் பல அடர்வு நிலைகளில் தொகைசார் பண்புகளின் மதிப்பைக் கொண்டு கணக்கிட்டார். கரைசல்களின் கிராம் சமான எடையளவு மின் கடத்துதிறனை அளந்தும் $\alpha$-வின் மதிப்பைக் கணக்கிட்டார். இவ்விரு வகைகளிலும் கண்ட $\alpha$-வின் மதிப்பை ஒப்பிட்டுப் பார்த்து, ஆச்சரியப்படத்தக்க வகையில் ஒற்றுமை இருப்பதை வெளிப்படுத்தி, தன் கொள்கையின் உண்மையை நிலைநாட்டினார்.

### மின் கடத்துதிறனை அளத்தல் — நீர்த்த நிலையைப் பொறுத்து மின் கடத்துதிறன் மாறுதல்

கீழ்க்காணும் அட்டவணையில் காட்டியபடி, எளிதில் மின் பகுபொருள், எளிதில் மின் பகாப்பொருள் ஆகியவற்றின் மின் கடத்துதிறன் நீர்த்த நிலையைப் பொறுத்து மாறுகின்றன. இதையே வரைபடம் (படம் 5) காட்டுகிறது.

| லிட்டரில் நீர்த்த அளவு | | 0 | 1 | 10 | 100 | 1000 | 10,000 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda$ | KCl | 0 | 98·2 | 112 | 122 | 127 | 123 |
| | $CH_3COOH$ | 0 | 1·32 | 4·6 | 14·3 | 41 | 107 |

A என்ற வரைபடக் கோடு (படம் 52), அனேகமாக எல்லா உப்புகளுக்கும், ஹைட்ரோகுளோரிக், சல்ஃப்யூரிக, நைட்ரிக் அமிலங்களுக்கும், சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு, பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு, காரங்களுக்கும் பொருந்தும். இப்பொருள்



படம்-52

களுக்கெல்லாம் சமான அளவு மின் கடத்துதிறனின் மதிப்பு அதிகமாகவே இருக்கிறது. பிறகு நீரைச் சேர்க்கும்பொழுது மேலும் சிறிது உயர்ந்து, ஓர் உச்ச நிலையை அடைந்து, அங்கேயே நிலைத்துவிடுகிறது. இதன் உச்சநிலை மதிப்பை $\lambda \infty$ எனக் குறிக்கலாம். இப்படிப்பட்ட வரைகோடுகளைக் கொடுக்கும் பொருள்கள் எளிதில் மின் பகுபொருள்கள் (Strong electrolytes) எனப்படும். B என்னும் வரைகோடு அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடு, மற்றும் அங்கக அமிலங்கள் முதலியவைகளுக்குப் பொருந்தும். இப் பொருகளுக்கெல்லாம் சமான எடை மின் கடத்துதிறனின் மதிப்பு வெகு குறைவாக இருக்கிறது. ஆனால், நீரைச் சேர்க்கும்பொழுது அதிகரித்துக் கொண்டேபோகிறது. இவ்வகைப் பொருள்கள் எளிதில் மின் பகாப்பொருள்கள் (Weak electrolytes) எனப்படும்.

## கோல்ராஷின் அயனிகளின் சுயேச்சையான ஊடுறு வேக விதி

(Kohlrausch Law of Independent Mobility of Ions)

**எளிதில் மின் பகாப்பொருளின் வரம்பு கடந்த நீர்த்த நிலை கிராம் சமான எடையளவு மின் கடத்துதிறனை அளத்தல்** (Measurement of $\lambda \infty$ at Infinite Dilution)

நேர் அயனிகள் ஒத்தனவாகவோ, எதிர் அயனிகள் ஒத்தன வாகவோ உள்ள எளிதில் மின் பகு பொருள்களான இரண்டு

உப்புகளின் $\lambda\infty$-யின் மதிப்புகளின் வேறுபாடு மாறிலியாக இருப்பதை கோல்ராஷ் என்னும் விஞ்ஞானி சோதனை மூலம் கண்டறிந்தார். உதாரணமாக,

$$\underset{108\cdot9}{\lambda\infty\, NaCl} - \underset{105\cdot2}{\lambda\infty\, NaNO_3} = 3\cdot7; \quad \underset{130}{\lambda\infty\, KCl} - \underset{108\cdot9}{\lambda\infty\, NaCl} = 21\cdot1$$

$$\underset{130}{\lambda\infty\, KCl} - \underset{126\cdot3}{\lambda\infty\, KNO_3} = 3\cdot7; \quad \underset{126\cdot3}{\lambda\infty\, KNO_3} - \underset{105\cdot2}{\lambda\infty\, NaNO_3} = 21\cdot1$$

மின் பகுபொருள்களின் $\lambda\infty$-யின் மதிப்பு, நேர் அயனிக்கு ஓர் அளவும், எதிர் அயனிக்கு ஓர் அளவும் ஆகிய இரண்டு அளவுகளையும் கூட்டிவரும் தொகைதான் எனக் கொண்டால்தான் மேற்காட்டிய முடிவுகளை விளக்க முடியும். இவ்விரண்டு அளவுகளையும் அயனிகளின் ஊடுறு வேகங்கள் அல்லது மின்கடத்து திறன் (ionic mobilities) எனக் கூறலாம். கோல்ராஷின் விதி யாவது: 'மின் பகுபொருளின் வரம்பு கடந்த நீர்த்த நிலை சமான எடையளவு, மின் கடத்துதிறன், மின் பகுபொருளினின்று கிடைக்கும் இரண்டு அயனிகளின் ஊடுறுவேகங்களின் கூட்டுத் தொகையாகும்.' ஆகவே, $\lambda\infty\, NaCl = \lambda\infty\, Na^+ + \lambda\infty\, Cl^-$; $\lambda\infty\, KCl = \lambda\infty K^+ + \lambda\infty\, Cl^-$ ஆகையால்தான், $\lambda\infty\, NaX - \lambda\infty\, KX = \lambda\infty Na^+ - \lambda\infty\, K^+$ என ஆகிறது. இதில் X எந்த அயனியாக வேண்டுமானாலும் இருக்கலாம்.

ஓர் அயனியின் ஊடுறு வேகம் தெரிந்தால், மற்றவைகளை, $\lambda\infty$-யின் மதிப்பிலிருந்து கணக்கிட்டுவிடலாம். மின்பெயர்ச்சி எண்களை அளந்து, அயனிகளின் ஊடுறு வேகங்களைக் கணக்கிடலாம்.

எளிதில் மின் பகுபொருளின் $\lambda\infty$ மதிப்பை அளந்து எளிதில் மின் பகாப்பொருளின் $\lambda\infty$ மதிப்பைக் கணக்கிட கோல்ராஷ் விதி பயன்படுகிறது. அசிட்டிக் அமிலத்தின் (எளிதில் மின் பகாப்பொருள்) $\lambda\infty$-யின் மதிப்பை, (எளிதில் மின் பகுபொர்ருள்களான) ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம், சோடியம் குளோரைடு, சோடியம் அசிடேட்டு முதலியவை களின் $\lambda\infty$ மதிப்புகளை அளந்து கணக்கிடலாம். எப்படி யெனில், $\lambda\infty\, HCl + \lambda\infty\, NaAc - \lambda\infty\, NaCl = \lambda H + \lambda\, Ac^-$

$(\lambda_\infty H^+ + \lambda_\infty Cl^-) + (\lambda_\infty Na^+ + \lambda_\infty Ac^- - (\lambda_\infty Na + \lambda_\infty Cl)$; மற்றும், $\lambda_\infty H^+ + \lambda_\infty Ac^- = \lambda_\infty HAc$. ஆகையால், $\lambda_\infty HAc = \lambda_\infty HCl + \lambda_\infty NaAc - \lambda_\infty NaCl$.

முடிவாகக் கூறினால், எளிதில் மின் பகுபொருள்களின் $\lambda_\infty$ மதிப்புகளை வரைகோடுகளைப் பயன்படுத்தியும், எளிதாக மின் பகாப் பொருள்களின் $\lambda_\infty$ மதிப்புகளைச் சில குறிப்பிட்ட எளிதில் மின்பகு பொருள்களின் $\lambda_\infty$ மதிப்புகளை அளந்தும் கணக்கிடலாம்.

## வரம்பு கடந்த நீர்த்த நிலை மின்கடத்து திறனும், அயனிகளின் உண்மையான வேகமும், மின்பெயர்ச்சி எண்ணும்

பிரிகை வீதம் $a$-வாகவும், ஒரு க.செ.மீ. கரைசலில் CA என்ற இரண்டு அயனிகள் கிராம சமான எடை அளவு மின் பொருளைக் கொண்டதுமான கரைசலை எடுத்துக்கொள்வோம். ஒரு க.செ.மீ. குறுக்குப் பரப்புள்ளதும் இரு மின்முனைகளும் 1 செ.மீ. இடைவெளியிலுள்ளதுமான கன சதுரப் பருமனில் மேற்கண்ட கரைசல், ஒரு வோல்ட் மின்னழுத்த மாறுபாட்டில் மின்பகுப்பதாகக் கொள்வோம். இரு மின்முனைகளுக்கிடையிலும், $a \cdot x$ கிராம் சமான எடையளவு $C^+$ எதிர் அயனிகளும், $a \cdot x$ கிராம் சமான எடையளவுள்ள $A^-$ நேர் அயனிகளும் இருக்கும். $C^+$ அயனிகள் விநாடிக்கு U செ.மீ. நகருவதாகவும், $A^-$ அயனிகள் V செ.மீ. நகருவதாகவும் கொள்வோம். ஒரு கிராம் சமான எடையளவு அயனி 96,500 கூலம் மின்னேற்றத்தைக் கொண்டிருப்பதால், $C^+$ அயனிகள் $96{,}500\ a \cdot x \cdot U$ கூலம்கள் ஒரு விநாடியில் கொண்டு செல்லும். அதே விதமாக $A^-$ அயனிகள் $96{,}500\ a \cdot x \cdot V$ கூலம்கள் ஒரு விநாடியில் கொண்டு செல்லும். மின் பகுபொருளின் வழியாகச் செல்லும் மொத்த மின்னேற்றத்தின் அளவு $96{,}500\ a \cdot x\ (U+V)$ ஆம்பியர்கள்.

ஒரு செ.மீ. கன சதுரத்தை எடுத்துக்கொண்டதாலும், இரு மின்முனைகளிலும் மின்னழுத்த மாறுபாடு ஒரு வோல்ட் இருப்பதாலும், ஓமின் விதிப்படி $I = \frac{E}{R}$ ஆனதால், இந்த மின்னேற்ற அளவு கரைசலின் நியம மின் கடத்துதிறனுக்குச் சமமாகும். ஆகையால்,

$$K = 96{,}500\ a \cdot x\ (U+V)$$

மின் பகுபொருளின் கிராம் சமான எடையளவு மின்கடத்து திறன் $\lambda = 96,500\ a \cdot x\ (U+V)\ \frac{1}{x} = 96,500\ a\ (U+V)$மோ. (x கிராம் சமான எடையளவு ஒரு க.செ. மீட்டரில் இருந்தால், ஒரு கிராம் சமான எடையளவு $\frac{1}{x}$ க.செ. மீட்டரில் இருக்கும்.) மற்றும் $\frac{\lambda}{\lambda\infty} = a$ ஆகையால், $\lambda\infty = 96,500\ (U+V)$.

ஒரு மின்பகுபொருளின் $\lambda\infty$-யின் மதிப்பை அளந்தறிந்தால், (U+V)-யின் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். மின்பெயர்ச்சி எண்களை அளந்தறிவதால் $\frac{U}{V}$-யின் மதிப்பை அறியலாம். $\frac{U}{V} = \frac{t_+}{t_-}$. இவ்விதமாக U, V ஆகிய இரண்டு அளவுகளையும் கணக்கிடலாம்.

பொட்டாசியம் குளோரைடு மின் பகுபொருளை உதாரணமாக எடுத்துக்கொண்டால்,

$$\lambda\infty KCl = 130 = 96,500(U+V);\quad \frac{t_+}{t_-} = \frac{0{\cdot}49}{0{\cdot}61} = \frac{U}{V}$$

இச் சமன்பாடுகளிலிருந்து, $U = 0{\cdot}0006001$ செ.மீ. / விநாடி
$V = 0{\cdot}0007469$ செ.மீ. / விநாடி

சாதாரணமாக எல்லா அயனிகளின் வேகமும் சுமாராக $5 \times 10^{-4}$ செ.மீ. / விநாடியாக இருக்க, ஹைட்ரஜன் அயனிக்கு $34 \times 10^{-4}$ செ.மீ. விநாடியாகவும், அடுத்து ஹைட்ராக்சைடு அயனிக்கு $18 \times 10^{-4}$ செ.மீ. / விநாடியாகவும் இருக்கிறது.

**அயனிகளின் ஊடுறு வேகங்கள்** (Ionic Mobilities)

கோல்ராஷ் விதிப்படி, $\lambda\infty = \lambda a + \lambda c$; மற்றும், மேற்கண்ட சமன்பாட்டின்படி $\lambda\infty = 96,500\ U + 96,500\ V$ இவ்விரு சமன்பாட்டின் ஒற்றுமையைக் கொண்டு பார்த்தால் ஓர் அயனியின் ஊடுறு வேகம் = உண்மை வேகம் × 96,500 என்றாகிறது. அதாவது, அயனியின் ஊடுறு வேகம் = அயனியின் உண்மை வேகம் × 96,500.

## வெகு குறைவாகக் கரையும் உப்புகளின் கரைதிறன் (Solubility of Sparingly Soluble Substances)

வேதி முறைகளைப் பயன்படுத்திக் கண்டறிய முடியாத அளவு குறைவாகக் கரையும் உப்புகளின் கரைதிறனை, மின்கடத்துதிறனை அளந்து கணக்கிடலாமென கோல்ராஷ் வெளியிட்டார். இம் முறையை வெற்றிகரமாகப் பயன் படுத்துவதற்கு, மற்ற மின் பகுபொருள்கள் கொஞ்சமும் கலப்பில்லாமல் உப்பைத் தயாரிக்க வேண்டும். வெகு குறைவான அளவே கரைந்திருப்பதால், கரைந்த அளவு முழுவதும் அயனிகளாகவே கரைசலில் செயற்படுவதாகக் கொள்ளப்படுகிறது.

s என்பது உப்பின் கரைதிறனை ஒரு லிட்டரில் கிராம் சமான எடையில் காட்டுவதாகவும், K என்பது தெவிட்டிய கரைசலின் நியம மின் கடத்து திறனைகவும் கொண்டால், கிராம் சமான எடையளவு மின் கடத்துதிறன் $A = \frac{1000K}{s}$.

உப்பின் கரைதிறன் வெகு குறைவாக இருப்பதாலும், தெவிட்டிய கரைசலில் நீர் ஏராளமாக இருப்பதாலும், கிராம் சமான எடை அளவு மின் கடத்துதிறனும், வரம்பு கடந்த நீர்த்த நிலை கிராம் சமான அளவு மின் கடத்துதிறனும் சமம் என்று கொள்ளலாம். ஆகவே, $\lambda\infty = \frac{1000\ K}{s}$ அல்லது $s = \frac{1000\ K}{\lambda\infty}$. இங்கு நீரின் மின் கடத்துதிறனை, சோதனையில் அளந்த கரைசலின் மின் கடத்துதிறனிலிருந்து கழித்துவிட வேண்டும். ஆகவே, சோதனை மூலம் K-யின் மதிப்பையும், வாய்பாடுகளிலிருந்து $\lambda\infty$-யின் மதிப்பையும் கண்டு, s-ன் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

**மாதிரிக் கணக்கு:** 25°C வெப்ப நிலையில், வெள்ளிக் குளோரைடு தெவிட்டிய கரைசலின் நியம மின் கடத்துதிறன் $K = 3{\cdot}41 \times 10^{-6}$ மோ. அதே வெப்ப நிலையில் நீரின் மின் கடத்துதிறன் $= 1{\cdot}6 \times 10^{-6}$ மோ. வெள்ளிக் குளோரைடின் கரைதிறனை மோல்/லிட்டரில் கணக்கிடுக.

வெள்ளிக் குளோரைடின் உண்மையான நியம கடத்துதிறன்
$= (3{\cdot}41 \times 10-)^{6} - (1{\cdot}6 \times 10^{-6}) = 1\ 81 \times 10^{-6}$ மோ.

$$\lambda_\infty AgCl = 138 \cdot 3. \ (\lambda_\infty Ag^+ + \lambda_\infty Cl^- = \lambda_\infty AgCl).$$

ஆகையால்,

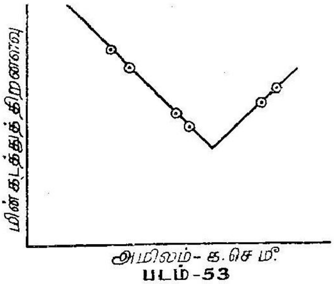
$$s = \frac{1000 \times 1 \cdot 81 \times 10^{-6}}{138 \cdot 3} = 1 \cdot 31 \times 10^{-5} \text{ மோல்/லிட்டர்.}$$

## மின் கடத்தித் தரம் பார்த்தல்
## (Conductometric Titrations)

அமில - கார தரம் பார்க்கும் வினையில், பியூரட்டிலிருந்து அமிலத்தைக் காரத்துடன் சேர்க்கும்பொழுது, வேகமாக நகரும் ஹைட்ராக்சைடு அயனிகள் குறைந்து, அவைகள் இருந்த இடத்தில் மெதுவாக நகரும் குளோரைடு அயனிகள் அமருகின்றன. உதாரணமாக,

$$Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^- \longrightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O$$

தரம்பார்க்கும் கரைசலின் மின் கடத்துதிறன் நடுநிலை வரும்வரை குறைந்துகொண்டேவரும். பிறகு வெகு வேகமாக நகரும ஹைட்ரஜன் அயனிகள் கூடுவதால், மின் கடத்து திறனும் வேகமாகக் கூடும். அமிலத்தின் பருமனை க. செ. மீட்டரில் ஓர் அச்சிலும், மின் கடத்துதிறன் அல்லது மின் தடையின் அளவைக் கம்பியின் நீளமாக மற்றோர் அச்சிலும் காட்டி வரைந்தால், இரு நேர்க் கோடுகள் ஒன்றையொன்று வெட்டும் (படம் 53). கிடைக்கும் வெட்டுமிடத்தைக் குறிக்கும் புள்ளி நடுநிலையைக் கொடுக்கும்.



படம் - 53

பல நிறங்களிலுள்ள அமிலங்கள், காரங்கள் இவைகளைத் தரம் பார்ப்பதற்கு நிறங்காட்டிகள் பயனற்றுப்போவதால் மின்கடத்தித் தரம் பார்க்கும் முறையைக் கைக்கொள்ளலாம். வீழ்படிவு ஏற்படும் மற்ற வேதிவினைகளிலும் இம் முறையைப் பயன்படுத்தித் தரம் பார்க்கலாம்.

**நீரால் பகுப்பு விகிதம்** (Degree of Hydrolysis)

கரைசலின் மின் கடத்துதிறனை அளந்து நீரால் பகுப்பு வீதத்தைக் கணக்கிடலாம் (அடுத்த அத்தியாயத்தில் காணவும்).

**நீர் அயனிகளாகப் பிரித்தல்:** நீருக்கும் சிறிதளவு மின் கடத்து திறன் இருப்பதால் அது வெகு சிறிய அளவில் ஹைட்ரஜன் அயனியாகவும் ஹைட்ராக்சைடு அயனியாகவும் பிரிகிறது எனக் கொள்ளவேண்டியிருக்கிறது. கோல்ராஷ் என்பவர், மிகத் தூய்மையான நீரைத் தயாரித்து, அதன் நியம மின் கடத்துதிறனை, 18°C வெப்ப நிலையில் $0{\cdot}043 \times 10^{-6}$ மோ என்று கண்டறிந்தார்.

1000 க.செ.மீ. நீரின் மின் கடத்துதிறன் $= 0{\cdot}043 \times 10^{-6} \times 1000$
$= 0{\cdot}043 \times 10^{-3}$ மோ

ஒரு லிட்டரில் ஒரு கிராம் சமான எடையளவு ஹைட்ரஜன் அயனிகளும் ஒரு கிராம் சமான எடையளவு ஹைட்ராக்சைடு அயனிகளுமிருந்தால் அவைகளின் மின் கடத்து திறன் $= 315 + 174 = 489$ மோக்களாக இருக்க வேண்டும். ஆனால் உண்மையில் அதன் மின் கடத்து திறன் $0{\cdot}043 \times 10^{-3}$ மோ.

ஆகையால் $\dfrac{0{\cdot}043 \times 10^{-6}}{489} = 0{\cdot}88 \times 10^{-7}$ கிராம் சமான எடையளவு நீர்தான் அயனிகளாக இருக்கிறது. ஆகையால், சுத்தமான நீரில் ஹைட்ரஜன் அல்லது ஹைட்ராக்சைடு அயனிகளின் அடர்வு $= 0{\cdot}88 \times 10^{-7}$ கிராம் சமான எடை/லிட்டர்.

## பயிற்சி

1. ஒரு நாள் முழுவதும் 0·25 ஆம்பியர் மின்னேற்றத்தை மின் கலத்தின் வழியாகச் செலுத்தினால், கீழ்க்கண்ட உலோகம் ஒவ்வொன்றும் தனித்தனியாக உள்ள மின் கலங்களில் எதிர் மின்முனையில் எவ்வளவு படியும்?

(a) சில்வர் அயனிகளுள்ள கரைசலிலிருந்து சில்வர்.

(b) குப்ரிக் அயனிகளுள்ள கரைசலிலிருந்து காப்பர்.

(c) மெர்க்குரிக் அயனிகளுள்ள கரைசலிலிருந்து மெர்க்குரி.

[விடை: (a) 24.16 கிராம்; (b) 7·11 கிராம்; (c) 22·45 கிராம்]

2. 10 ஆம்பியர் மின்னேற்றத்தை எவ்வளவு நேரம் செலுத்தினால் (a) 1·5 கிராம் காப்பர், (b) 1 க.செ.மீ. மெர்க்குரி இவைகளின் அந்தந்த மின் கலத்தின் எதிர் மின்முனையில் படியும்?

[விடை: (a) 7·58 நிமிடங்கள்; (b) 54·33 நிமிடங்கள்.]

3. மூன்று மின்கலங்கள் வரிசையாகப் பொருத்தப்பட்டு மின்னோட்டம் செலுத்தப்படுகிறது. காப்பர், சில்வர், மற்றும் குரோமியம் அயனிகளின் கரைசல்கள் அவைகளில் வைக்கப் பட்டுள்ளன. 1 கிராம் காப்பர் படிந்தால், மற்ற உலோகங்களின் எடையைக் கணக்கிடு.

(விடை: சில்வர் = 3·93 கிராம்; குரோமியம் = 0·5456 கிராம்)

4. இரண்டு பிளாட்டின மின் முனைகளின் இடைவெளி 2·1செ.மீ. அவைகளின் பரப்பு 4·2 க.செ.மீ. இரண்டு மின் முனைகளும் 0.5N உப்புக் கரைசலில் வைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. இக் கலத்தின் மின்தடை = 25 ஓம்கள். கரைசலின் சமான எடையளவு மின் கடத்துதிறனைக் கணக்கிடு.

(விடை : 40 மோக்கள்)

5. 0·0426 மோ நியம மின் கடத்துதிறனைக் கொண்ட ஒரு கரைசலின் மின்தடை 102·6 ஓம்கள் என ஒரு மின்கலத்தில் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. மற்றொரு கரைசலை அதே மின் கலத்திலிட்டு அதன் மின்தடை 82·6 ஓம்கள் என அளக்கப் பட்டது. இரண்டாவது கரைசலின் நியம மின் கடத்து திறன் என்ன?

(விடை: 0·0529 மோ)

6. 0·01 Nஅடர்வுள்ள HCl, KCl, $CH_3COOH$ ஆகிய மூன்று கரைசல்களுக்கும் நியம மின் கடத்துதிறன்கள் முறையே 243, 710, 6180 ஓம்கள். அவைகளின் சமான எடையளவு மின் கடத்துதிறன்களைக் கணக்கிடவும்.

(விடை : 411·5; 140·8; 16·18 மோக்கள்)

7. $H^+$, $K^+$, $Cl^-$ மற்றும் $CH_3COO^-$ ஆகிய அயனிகளின் ஊடுறு வேகங்களாவன (Ionic mobilities): 350, 73·5, 76·3, 40 9 மோக்கள். HCl, KCl, $CH_3COOH$ ஆகியவைகளின் சமான எடையளவு மின் கடத்துதிறன்களாவன: 411·5, 140·8, 161·8 மோல்கள். இம் மூன்று பொருள்களின் பிரிகை வீதங்களைக் கணக்கிடவும்.

(விடை: HCl—0·9651; KCl—0·9396; $CH_3COOH$—0.0419)

8. 25°C வெப்ப நிலையில் 0·2N நிக்கல சல்ஃபேட்டுக் கரைசலைக் கொண்ட மின்கலத்தின் மின்தடை = 104·3 ஓம்கள். 0·02NKCl கரைசலை வைத்ததில் மின் தடை 550 ஓம்கள் எனக் கண்டறியப்பட்டது. இந்த வெப்ப நிலையில் 0·02N பொட்டாசியம் குளோரைடின் நியம மின் கடத்துதிறன் =0·00277 மோவாகும். நிக்கல் சல்ஃபேட்டின் நியம, சமான எடையளவு, மின் கடத்து திறன்களைக் கணககிடுக.

[விடை: (a) 0·01461 மோ; (b) 73 மோக்கள்]

9. 25°C வெப்ப நிலையில் நீர், மற்றும் தெவிட்டிய சில்வர் குளோரைடு கரைசல் இவைகளுடைய நியம மின் கடத்து திறன்கள் முறையே $1{\cdot}2\times10^{-6}$, $2{\cdot}99\times10^{-6}$மோ. கீழ்க்கண்ட வரம்பு கடந்த நீர்த்த நிலை மின் கடத்து திறன்கள் அளவிடப்பட்டன.

$\lambda\infty$ Ag $NO_3\rightarrow 133{\cdot}4$; $\lambda\infty$ NaCl$=126{\cdot}4$; $\lambda\infty$ Na $NO_3=121{\cdot}6$

சில்வர் குளோரைடின் கரைதிறன் பெருக்கத்தை இந்த வெப்ப நிலையில் கணக்கிடுக.

(விடை: $1{\cdot}686\times10^{-10}$)

10. 25°C வெப்ப நிலையில் 0·1802 செல் மாறிலியைக் கொண்ட ஒரு கலத்தில், சில்வர் குளோரைடு தெவிட்டிய கரைசலின் மின்தடை 67,593 ஓம்கள் எனக் கண்டறியப்பட்டது. அதே கலத்தில் சுத்த நீரின் மின்தடை 218·180 ஓம்கள் என அளந்தறியப்பட்டது. கரைந்திருக்கும் சில்வர் குளோரைடு முழுவதும் பிரிகை புரிந்திருப்பதாகக் கொண்டு 25°C வெப்ப நிலையில் அதன் கரைதிறனைக் கணக்கிடுக. 25°C வெப்பநிலையில் $\lambda\infty$ AgCl = 138·3 மோக்கள்

(விடை $1{\cdot}29\times10^{-5}$ கிராம் சமான எடை/லிட்டர்)

11. 25°C வெப்ப நிலையில் லெட் குளோரேட்டு தெவிட்டிய கரைசலின் நியம மின் கடத்துதிறன், சுத்த நீரினுடையதைக் கழித்து 12 $\infty$ $10^{-8}$ மோ $\lambda\infty$ $PbCrO_4$ = 268 மோக்கள். லெட் குரோமேட்டின் கரைதிறனை கிராம்/100 க·செ·மீட்டரில் கணக்கிடுக.

(விடை: $0{\cdot}1446\times10^{-6}$ கிராம்/100 செ.மீ.) (அண்ணாமலை—1961)

12. 0·2099 கிராம் சில்வர் நைட்ரேட்டை, 28·435 கிராம் நீரில் கரைத்த கரைசலை, சில்வர் மின்முனைகளை வைத்து மின் பகுக்கப்பட்டது. மின்னோட்டத்தினால் 0·000792 கிராம் வெள்ளி படிந்தது. சோதனை முடிந்தவுடன் நேர் மின்முனையைச் சுற்றியுள்ள கரைசலின் அடர்வு: 28·435 கிராம் நீர். 0·2874 கிராம் $AgNO_3$. நைட்ரேட் அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண்ணைக் கணக்கிடுக.

(விடை: $t_- = 0{\cdot}5757$) (பஞ்சாப்—1950)

13. சில்வர் அயனியின் மின் பெயர்ச்சி எண் = 0·466; நைட்ரேட் அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண் = 0·534; சில்வர் நைட்ரேட்டுக் கரைசலின் $\lambda\infty$ = 115·8. சில்வர், மற்றும் நைட்ரேட்டு அயனிகளின் ஊடுறு வேகம் எவ்வளவு ?

(விடை: $Ag^+$ — 53·96, $NO_3^-$ —61·83 } மோக்கள்) (நாக்பூர்—1954)

14. 5·047 கிராம் காப்பர் சல்ஃபேட்டை 94·95 கிராம் நீரில் கரைத்து மின்பகுப்புச் செய்யப்பட்டது. காப்பர் சல்ஃபேட்டுக் கரைசலுடன் வரிசையாக உள்ள சில்வர் கூலாமீட்டரில் 1·548 கிராம் சில்வர் படிந்தது. மின்பகுப்பு முடிந்தபின் நேர் மின் முனையைச் சூழ்ந்துள்ள கரைசலின் அடர்வு வருமாறு: 137·7 கிராம் கரைசலில் 7·702 கிராம் காப்பர் சல்ஃபேட்டுக் காணப்பட்டது. (a) இரண்டு அயனிகளிடையே ஒப்பு வேகத்தைக் கணக்கிடு; (b) சல்ஃபேட்டு அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண்ணைக் கணக்கிடுக.

[விடை: (a) 0·6998; (b) $t_- = 0{\cdot}0486$) (பூனா—1954)]

15. அமோனியம் குளோரைடின் $\lambda\infty$ = 149·7 ஓம்கள். $OH'$ மற்றும் $Cl'$ அயனிகளின் ஊடுறு வேகங்கள் முறையே 198, 76·3 மோக்கள். அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடின் $\lambda\infty$ மதிப்பு என்ன ?

(விடை: 271·4 மோக்கள்) (பாம்பே—1953)

16. 18°C வெப்ப நிலையில் சோடியம் நைட்ரேட்டின் $\lambda\infty$ = 105·2· அதே கரைசலில் நைட்ரேட்டு அயனியின்

ஊடுறு வேகம் = 61·7. சோடிய அயனிகளின் மின்பெயர்ச்சி எண் என்ன?

(விடை: t– = 0·4136) (பனாரஸ்—1955)

17. சில்வர் அயனியின் வேகம் 0·000577 செ.மீ./விநாடி. நைட்ரேட் அயனியின் வேகம் 0·000630 செ.மீ./விநாடி. N/10 சில்வர் நைட்ரேட் கரைசலின் நியம மின் கடத்துதிறன் = 0·00947 மோ. சில்வர் நைட்ரேட்டின் பிரிகை வீதம் என்ன?

(விடை: 0·812) (உஸ்மானியா—1955)

# 8. மின் வேதியியல் - II

## அயனிச் சமநிலைகள் (Ionic Equilibria)

### ஆஸ்வால்ட் நீர்த்த பருமநிலை விதி (Ostwald Dilution Law)

கரைசலில் மின்பொருள் மூலக்கூறுகளின் ஒரு பகுதி பிரிகை புரிந்து அயனிகளையும் மூலக்கூறுகளையும் கொண்ட கலவையைக் கொடுக்கின்றது. AB என்பது மூலக்கூருனல், இவ் வினையைக் கீழ்க்காணும் வேதிச் சமன்பாட்டால் சித்திரிக்கலாம் :

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$$

ஆஸ்வால்ட் என்னும் விஞ்ஞானி, இச் சமநிலைக்கு நிறை தாக்க விதியைப் பயன்படுத்தி ஒரு முக்கியமான முடிவைக் கண்டார். இம் முடிவுக்கு 'ஆஸ்வால்ட் நீர்த்த பருமநிலை' விதி எனப்படும்.

ஒரு மோல் AB, V லிட்டர் கரைசலிலிருந்து, AB பிரிகை வீதம் $a$-வானல் கீழ்க்கண்ட சமநிலை உருவாகிறது.

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-.$$

| | | | |
|---|---|---|---|
| சமநிலையிலுள்ள அளவுகள் | $(1-a)$ மோல் | $a$ மோல் | $a$ மோல் |
| சமநிலையில் அடர்வு | $\frac{1-a}{V}$ | $\frac{a}{V}$ | $\frac{a}{V}$ (மோல்/லிட்டர் அளவுகளில்) |

நிறைதாக்க விதிப்படி,

$$K = \frac{\frac{a}{V} \cdot \frac{a}{V}}{\frac{1-a}{V}} = \frac{a^2}{(l-a)V}$$

ஒன்றுடன் ஒப்பிட்டுப் பார்க்கையில் $a$ சிறிதாயிருந்தால், அதாவது, எளிதில் மின் பகாப்பொருள்களில் $a$ மிகக் குறைவாயிருந்தால், $K = \frac{a^2}{V}$ அல்லது $a = \sqrt{KV}$ என்ற சமன்பாடு கிடைக்கிறது. ஆஸ்வால்ட் நீர்த்த பருமநிலை விதியைக் கணித முறையில் மேற்கண்டவாறு காட்டலாம். எளிதில் மின்பகா ஈரயனிப் பொருளின் பிரிகை விதம் குறைவாயிருக்கையில், ஒரு மோல் பொருளைக் கொண்ட கரைசலின் பருமனின் வர்க்க மூலமும் பிரிகை வீதமும் நேர் விகிதச் சமமாயிருக்கும். K என்பது $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$ என்னும் வேதிச் சமன்பாட்டின் சமநிலை மாறிலி. இதை AB-யின் பிரிகை மாறிலி எனக் கூறலாம்.

$a$-வின் மதிப்பைக் கரைசலின் பல அடர்வு நிலைகளிலும் அளந்தெடுத்து, $K = \frac{a^2}{V}$ என்னும் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி ஆஸ்வால்ட் நீர்த்த பருமநிலை விதியைச் சரி பார்க்கலாம். $a$-வின் மதிப்பை, மின் கடத்துதிறனை அளந்து கணக்கிட்டால், அதாவது, $a = \frac{\lambda}{\lambda\infty}$ என்ற சமன்பாட்டைக் கொண்டு கணக்கிட்டால் ஆஸ்வால்ட் விதியைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் காட்டலாம்:

$$K = \frac{\left(\frac{\lambda}{\lambda\infty}\right)^2}{\left(1 - \frac{\lambda}{\lambda\infty}\right)V} = \frac{\lambda^2}{\lambda\infty(\lambda\infty - \lambda)V}$$

அசிட்டிக் அமிலத்தின் மின் கடத்துதிறனை அளந்து கண்ட முடிவுகளாவன:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| V-லிட்டரில் | 0·9898 | 3·954 | 31·63 | 506 | 2024 |
| $a$ | 0·00372 | 0·00838 | 0·0239 | 0·092 | 0·176 |
| $K \times 10^5$ | 1·405 | 1·759 | 1·846 | 1·841 | 1·853 |

இப் பட்டியலில் அதிகமாக நீர்த்த கரைசல்களில் K-யின் மதிப்பு அநேகமாக மாறாமலிருப்பதைப் பார்க்கலாம். அடர்ந்த

நிலையிலும்கூட K-யின் மதிப்பு அதிகமாக மாறவில்லையாகை யால், ஆஸ்வால்ட் விதி, எளிதில் மின் பகாப்பொருள்களுக்குப் பொருந்துகிறது எனத் தெரிகிறது. ஆனால், எளிதில் மின் பகு பொருள்களுக்கு இவ்விதி பொருந்துவதில்லை. பொட்டாசியம் குளோரைடை உதாரணமாகக் கொண்டு, $\frac{\lambda}{\lambda\infty} = a$ என்னும் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி, $a$-வின் மதிப்பைக் கண்டறிந்து ஆஸ்வால்ட் சமன்பாட்டில் புகுத்தினால் கீழ்க்கண்ட முடிவுகள் கிடைக்கின்றன.

| V- லிட்டரில் | 1 | 5 | 50 | 1000 | 10000 |
|---|---|---|---|---|---|
| $a$ | 0·7565 | 0·831 | 0·9234 | 0·9802 | 0·9936 |
| K | 2·35 | 0·8154 | 0·2221 | 00·485 | 0·0154 |

K-யின் மதிப்புகளில் அதிக மாறுபாடுகள் தோன்றுவதால் ஆஸ்வால்ட் விதி, எளிதில் மின் பகுபொருள்களுக்குப் பொருந்தாது.

**ஒரே காரத்துவம் கொண்ட எளிதில் மின்பகா அமிலங்களின் பிரிகை மாறிலிகள்** (Dissociation Constants of Weak Monobasic Acids)

எளிதில் மின் பகாப்பொருள்களுக்கு மட்டும் நீர்த்த நிலையில் ஆஸ்வால்ட் விதி பொருந்துவதாயிருப்பினும், அது வெகு முக்கியமான முடிவுகளைக் கொடுக்கிறது. திட்டமான வெப்ப நிலையில் K ஒரு மாறிலியானதால் K, V, $a$ என்ற மூன்று அளவுகளில் இரண்டு தெரிந்திருந்தால் மூன்றாவதைக் கணக்கிடலாம்.

வீரியமற்ற அமிலங்களுக்கு இவ்வகையில் கணக்கிடு முறை சாதாரணமாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. தெரிந்த அடர்வு நிலைகளிலுள்ள இவ்வமிலங்களுக்கு, மின் கடத்து திறனை அளந்தும் மற்றும் பல முறைகளிலும் $a$-வின் மதிப்பைக் கணக்கிட்டுப் பிறகு ஆஸ்வால்ட் விதியைப் பயன்படுத்தி, அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலியைக் கணக்கிடலாம். சில ஒரே காரத்துவமுள்ள,

வீரியமற்ற அமிலங்களின் பிரிகை மாறிலிகள் கீழ்க் கண்ட பட்டியலில் காட்டப்பட்டிருக்கிறது :

| | | | |
|---|---|---|---|
| ஃபார்மிக் அமிலம் | $2{\cdot}1 \times 10^{-4}$ | ஃபீனால் | $1 \times 10^{-10}$ |
| அசிட்டிக் அமிலம் | $1{\cdot}8 \times 10^{-5}$ | ஹைட்ரோ சயனிக் அமிலம் | $7{\cdot}2 \times 10^{-10}$ |
| பென்சாயிக் அமிலம் | $6{\cdot}7 \times 10^{-5}$ | | |

K-யின் மதிப்பு அதிகமாகவுள்ள அமிலங்கள், குறைவாக வுள்ள அமிலங்களைவிட அதிகமாக பிரிகை புரிபவைகளாகும். பிரிகை வீதங்களைக் கண்டு, ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வைக் கீழ்க்கண்ட முறையில் கணக்கிடலாம் :

(a) **N/10 அசிட்டிக் அமிலம்:** அசிட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி $= 1{\cdot}8 \times 10^{-5}$. N/10 கரைசலில் ஒரு மோல் அமிலம் 10 லிட்டர்களில் கரைந்திருக்கும். ஆஸ்வால்ட் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தினால்,

$a^2 = 1{\cdot}8 \times 10^{-5} \times 10$ அல்லது $a = \sqrt{1{\cdot}8 \times 10^{-4}} = 1{\cdot}34 \times 10^{-2}$.

∴ N/10 அசிட்டிக் அமிலக் கரைசலின் பிரிகை வீதம் $a = 1{\cdot}34 \times 10^{-2}$ அல்லது 1·34 சதவிகிதமாகும்.

ஆகையால், ஒரு மோல் அசிட்டிக் அமிலத்தை 10லிட்டர் கரைசலிலெடுத்துக்கொண்டால் 0·0134 மோல் பிரிகை புரிந்து 0·0134 கிராம் அயனி எடை ஹைட்ரஜன் அயனிகளைக் கொடுக்கிறது. ஆகையால், ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வு (hydrogen ion concentration) $= \frac{0{\cdot}0134}{10} = 0{\cdot}00134$ கிராம் அயனிகள் / லிட்டர்.

(b) **N / 1000 அசிட்டிக் அமிலம் :** இங்கு V = 1000. ஆகையால்,

$a^2 = 1000 \times 1{\cdot}8 \times 10^{-5}$ அல்லது $a = \sqrt{1{\cdot}8 \times 10^{-2}} = 0{\cdot}134$.

அதாவது, 13·4 சதவிகிதம் பிரிகை புரிந்திருக்கிறது.

ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வு $= \frac{0{\cdot}134}{1000} = 0{\cdot}000134$ கிராம் அயனிகள் / லிட்டர்.

இவ் உதாரணத்தில் $\alpha$-வின் மதிப்புக் கணிசமாகவுள்ளதால், ஆஸ்வால்ட் விதியின் உண்மையான சமன்பாட்டைப் பயன் படுத்தினல் கீழ்வரும் முடிவு கிடைக்கும் :

$$\alpha^2 = 1000 \times 1{\cdot}8 \times 10^{-5}\ (1-\alpha)$$

அல்லது $\alpha^2 = 1{\cdot}8 \times 10^{-2} - 1{\cdot}8 \times 10^{-2}\alpha$

அல்லது $\alpha^2 + 1{\cdot}8 \times 10^{-2}\alpha - 1{\cdot}8 \times 10^{-2} = 0$

$\alpha$-வின் மதிப்பு 0·125 என்று கிடைக்கிறது.

**ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட காரத்துவமுள்ள வீரியமற்ற அமிலங்களின் பிரிகை மாறிலிகள்** (Dissociation Constants of Weak Polybasic Acids)

இவ்வகை அமிலங்கள் பல படிகளில் பிரிகை புரிவதால் அவைகளுக்கு ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட பிரிகை மாறிலிகளுள்ளன. உதாரணமாக,

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO'_3 + H' \ ;\ HCO_3' \rightleftharpoons CO_3'' + H'$$

$$K_1 = \frac{[HCO_3'][H']}{[H_2CO_3]} \ ;\ K_2 = \frac{[CO_3''][H']}{[HCO_3']}$$

$$= 3 \times 10^{-7} \qquad\qquad = 6 \times 10^{-11}$$

மற்றும் சில அமிலங்களின் பிரிகை மாறிலிகளாவன :

பாஸ்ஃபாரிக் அமிலம்

$K_1 = 1{\cdot}1 \times 10^{-2}$

$K_2 = 2 \times 10^{-7}$

$K_3 = 3{\cdot}6 \times 10^{-12}$

ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு

$K_1 = 9 \times 10^{-8}$

$K_2 = 1 \times 10^{-15}$

**வீரியமற்ற காரங்களின் பிரிகை மாறிலிகள்**

அமிலங்களிலுள்ளதைப் போலவே காரங்களிலும் இரு வகைகள் உள்ளன. சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு, பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு போன்ற காரங்கள் வீரியமுள்ள வகையைச் சேர்ந்தவை. ஆகையால், அவை முழுமையும் அயனிகளாக மாறுவதால், ஆஸ்வால்ட் விதி இவைகளுக்குப் பொருந்தாது. ஆனல், வீரியமுள்ள காரங்களுக்கு இவ் விதி பொருந்தும்.

அடர்வு தெரிந்த, வீரியமற்ற காரக் கரைசல்களின் மின் கடத்து திறனை அளந்தறிதல் மூலமும், மற்றும் பல முறைகளின் மூலமும் அவைகளின் பிரிகை மாறிலிகளைக் கணக்கிடலாம்.

இவ்விதம் கண்ட முடிவுகளைக் கீழ்க்கண்ட பட்டியல் காட்டுகிறது :

அமோனியா — $1{\cdot}8 \times 10^{-5}$
அனிலீன் — $4{\cdot}6 \times 10^{-10}$
யூரியா — $1{\cdot}5 \times 10^{-14}$

பிரிகை மாறிலியின் மதிப்பிலிருந்து ஹைட்ராக்சைடு அயனி யின் அடர்வைக் கணக்கிடலாம். உதாரணமாக, அமோனி யாக் கரைசலின் பிரிகை மாறிலி $= 1{\cdot}8 \times 10^{-5}$. ஆகவே, N/10 கரைசலில் $a^2 = 10 \times 1{\cdot}8 \times 10^{-5}$ ஆதலால், $a = \sqrt{1{\cdot}8 \times 10^{-4}}$ $= 1{\cdot}34 \times 10^{-2}$.

N/10 அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலின் பிரிகை வீதம் $a = 0{\cdot}0134$ அல்லது $1{\cdot}34\%$.

ஒரு மோல் அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடு 10 லிட்டர் கரைசலிலுள்ளது. ஆகையால், 10 லிட்டரில் 0·0134 மோல் அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடு பிரிகை புரிந்து 0·0134 மோல் அமோனியம் அயனியையும், 0·0134 மோல் ஹைட்ராக்சைடு அயனியையும் கொடுக்கிறது. ஆகையால், ஹைட்ராக்சைடு அயனியின் அடர்வு $= [OH'] = \frac{0{\cdot}0134}{10} = 0{\cdot}00134$ மோல்/ லிட்டர்.

**எளிதில் மின் பகுபொருள்கள் (Strong Electrolytes)**

**அர்ரீனியஸ் கொள்கையைத் திறனய்வு செய்தல்** எளிதில் மின் பகாப்பொருள்களின் தொகைசார் பண்புகள், மின் கடத்து திறன், அயனிகள் சமநிலை முதலியவைகளுக்கு அர்ரீனியஸ் கொள்கை நன்கு பொருந்துகிறது. ஆனல், எளிதில் மின் பகுபொருள்களுக்கு இக்கொள்கையைப் பயன்படுத்தும் பொழுது பல எதிர்பாராத விபரீதமான முடிவுகள் கிடைப் பதால், அர்ரீனியஸ் இவ்வகைப் பொருள்களின் தன்மைகளைப் பற்றி வெளியிட்ட கருத்துகளை ஏற்றுக்கொள்ள முடிய வில்லை.

மின் பகுபொருளின் பிரிகை வீதத்தைத் தொகைசார் பண்புகளை அளந்தும், மின் கடத்து திறனை அளந்தும் கணக்கிடலாம். எளிதில் மின் பகாப் பொருள்களுக்கு இரு வகைகளிலும் கணக்கிட்ட $a$-வின் மதிப்புகள் ஆச்சரியப் படத்தக்க வகையில் ஒத்திருக்கின்றன. ஆனல், எளிதில் மின் பகுபொருள்களுக்கு அவ்விதமில்லை. மற்றும் மின் பகு

பொருள்களின் கரைசல்களில் ஒரு பகுதி பிரிகை புரிந்து சம நிலையிலிருக்கின்றன என்ற அர்ரீனியஸ் தத்துவத்தை நிறை தாக்க விதிக்குட்படுத்தினால், எளிதில் மின் பகாப்பொருள்கள் மட்டும்தான் இவ் விதிக்குக் கீழ்ப்படிகின்றன. எளிதில் மின் பகுபொருள்கள் இதற்கு விதிவிலக்கு.

அர்ரீனியஸ் கொள்கையில் மின் பகுபொருள் மூலக் கூறுகளிலிருந்து வெளியான அயனிகள், குறிக்கோள் நிலைக் கரைசல்களையொத்து அதே எண்ணிக்கையுள்ள மூலக் கூறுகளைப் போலவே செயல்படுகின்றன என்று கொள்ளப் பட்டது. ஆனால், இக் கருத்து உண்மையாயிருக்க முடியாது. நடுநிலையிலுள்ள மூலக்கூறுகளினிடையே ஈர்ப்பு ஆற்றல் அனேகமாக இல்லையென்றே கொண்டாலும், மின்னேற்றம் கொண்ட அயனிகளுக்கிடையேயுள்ள ஈர்ப்பு ஆற்றலின் காரணமாக அயனிகளின் வேகம், அவைகள் பிரிந்து நிற்கும் நிலை இவைகள் பாதிக்கப்படுகின்றன. இவ்வகைக் கரைசல்கள், குறிக்கோள்நிலைக் கரைசல் போலவும், அயனிகள் நடு நிலையிலுள்ள மூலக்கூறுகளைப் போலவும் செயல்படுமென்று எதிர்பார்க்க முடியாது. ஆயினும், எளிதில் மின்பகாப் பொருள்களின் கரைசல்களிலுள்ள அயனிகளின் எண்ணிக்கை குறைவாயிருப்பதால், அவைகள் ஒன்றுக்கொன்று ஈர்க்கும் ஆற்றலும் குறைவாயிருக்கும். இவ்வகைப் பொருள்களின் கரை சல்கள் அர்ரீனியஸ் எதிர்பார்த்ததைப் போலவே செயற் படலாம். ஆனால், எளிதில் மின் பகுபொருள்களின் கரைசல்களி லுள்ள அயனிகளின் தொகை அதிகமாயிருப்பதால், அவை களினிடையே ஈர்க்கும் ஆற்றலும் கரைசலின் அடர்வு உயர்வைப் பொறுத்து உயரும்.

மேற்கூறிய காரணங்களினால், அர்ரீனியஸ் கொள்கை எளிதில் மின் பகு பொருள்களுக்குப் பொருத்தமில்லை எனத் தீர்மானிக்கப்பட்டது. எளிதில் மின் பகு பொருள்களின் மூலக்கூறுகள் எல்லா அடர்வு நிலைகளிலும் முற்றிலும் பிரிகை புரிந்து நிற்பதாகவும், பிரிகை வீதத்தின் அளவு இவ் வயனிகளிடையேயுள்ள ஈர்ப்புத் திறனின் அளவையே குறிக்கிறது என்பதும் இப்பொழுதுள்ள பொதுவான கருத்தாகும்.

**அயனிகளிடை ஈர்ப்புக் கொள்கை (Interionic Attraction Theory)**

மின் பகு பொருள்களின் விபரீதமான தொகைசார் பண்பு களை விளக்கும் வகையில் அர்ரீனியஸ் தன்னுடைய மின்பகு

பிரிகைக் கொள்கையை வெளியிடும்பொழுது, கரைசலின் அடர்வு கூடுகையில் சமான எடையளவு மின் கடத்துதிறன் குறைவதற்குக் கரைபொருளின் பிரிகை வீதக் குறைவுதான் காரணமென விளக்கினர். ஒரு கரைசலின் மின் கடத்துதிறன் அயனிகளின் தொகையையும் அவைகளின் வேகத்தையும் பொறுத்தது. மின் கடத்து திறன் அடர்வு நிலையைப் பொறுத்து மாறுவதற்குப் பிரிகை வீத மாற்றம்தான் காரணம் என்று சொன்னால், மின் கடத்துதிறன் மாறுவதற்கு ஒரே காரணம் கரைசலிலுள்ள அயனிகளின் எண்ணிக்கை மாறுவது தான் எனப் பொருளாகும். அடர்வு மாற்றத்தைப் பொறுத்து அயனிகளின் வேகம் மாறுவதில்லை எனக் கொள்ளவேண்டிய நிலை ஏற்படுகிறது. இவ் வாதம் எளிதில் மின் பகாப்பொருள் களுக்குப் பெரும்பாலும் பொருந்தினலும், எளிதில் மின் பகு பொருள்களுக்கு நிச்சயமாகப் பொருந்தாது. அடர்வு நிலைகளைப் பொறுத்து மின்பெயர்ச்சி எண்கள் மாறுவது, அயனிகளின் வேகம் அடர்வு நிலையைப் பொறுத்து மாறுகின்றன என்பதைத் தெளிவாகக் காட்டுகிறது. ஆகையால், அயனிகளின் வேக மாறுதல் ஓரளவுக்காவது கரைசலின் மின் கடத்துதிறனைப் பாதிக்கிறது என்பது வெளிப்படை.

எளிதில் மின் பகுபொருள்களான கார உலோக, மற்றும் கார மண்ணுலோகக் குளோரைடுகள், நைட்ரேட்டுகள் முதலிய உப்புகளின் கரைசல்கள் எல்லா அடர்வு நிலைகளிலும் முற்றிலும் அயனிகளையே கொண்டிருக்கின்றன என்பது தற்போதுள்ள கருத்தாகும். இக்கருத்தை எலெக்ட்ரானிக் இணைதிறன் கொள்கை, X-கதிர்களைப் படிகங்களில் செலுத்தி ஆராய்ச்சி செய்த முடிவு இவைகள் உறுதிப்படுத்துகின்றன. படிக வடிவத்திலுள்ள சோடியம் குளோரைடு, திடநிலையிலுங் கூட அயனிகளாகத்தான் மின்புலத்தின் ஆற்றலினல் இயங்கு கின்றது என்றும், மூலக்கூறுகள் என்று ஒன்றும் கிடையாது என்றும் கருத்து நிலவுகிறது. ஆகையால், படிகத்தை நீரில் கரைத்ததும், திடப்பொருளிலிருந்த அயனிகள் கரைசலில் விடுபட்டுத் தனித்தியங்கத் தொடங்கி மின்னோட்டத்தைக் கடத்துகின்றன. இம் முடிவின்படி பார்த்தால், கரைசலின் அடர்வு நிலையை மாற்றுவதனல் ஏற்படும் மின் கடத்துதிறனில் மாற்றம் அயனிகளின் தொகை மாறுவதால் ஏற்படுவதில்லை எனத் தெரிகிறது. வேறு விதமாகச் சொன்னல், இவ்வகை மின் பகுபொருள்களின் பிரிகை வீதம் எல்லா அடர்வு நிலைகளிலும் ஒன்ருக இருக்கிறது. மின் கடத்துதிறன் குறைவது கரைசலின் அடர்வு உயரும்பொழுது அயனிகளின்

வேகம் குறைவதால்தான் என்பது. புலப்படுகிறது. இம் முடிவுதான் அயனிகளிடையே ஈர்ப்புக் கொள்கையின் அடிப் படையாகும். இக் கொள்கை எல்லா வகையான மின் பகு பொருள்களுக்கும் பொருந்துமாயினும், எளிதில் மின் பகு பொருள்களுக்குத்தான் குறிப்பாக உதவுகிறது. அதிக அளவு நீர்த்த கரைசல்களிலுள்ள அயனிகளின் இடைவெளி கணிச மான அளவு இருப்பதால் ஈர்ப்பு ஆற்றல் மிகக் குறைவாயிருக்கு மென்பதுதான் இக் கொள்கையின் அடிப்படை. கரைசலின் அடர்வு நிலை உயரும்பொழுது அயனிகள் நெருங்கிவருவதால் அவைகளின் ஈர்ப்புத் திறனும் அதிகரித்து, அவைகளின் வேகத்தைக் குறைப்பதனுல் மின் கடத்துதிறனும் குறைகிறது.

டிபை (Debye), ஹியுக்கல் (Huckel), மற்றும் ஆன்சகர் (Onsagar) ஆகிய மூன்று விஞ்ஞானிகளும் ஆராய்ச்சியின் பயனுகக் கண்ட முடிவுகள்தாம் அளவறி (quantitative) வகையில் அயனிகளின் ஈர்ப்புக் கொள்கை என்பது. நேர் அயனி களுக்கும் எதிர் அயனிகளுக்குமுள்ள ஈர்ப்பு ஆற்றல் காரணமாக ஓர் அயனியைச் சுற்றி அதே மின்னேற்றம் கொண்ட அயனிகளைவிட எதிர்மறை மின்னேற்றம் கொண்ட அயனிகள் தாம் அதிக அளவில் சூழ்ந்துகொண்டிருக்கின்றன என்னும் கருத்தின் அடிப்படையில் இக் கொள்கை இயங்குகிறது. ஒவ்வோர் அயனியைச் சுற்றிலும் எதிர்மறை மின்னேற்றம் கொண்ட அயனிகள் மண்டலம் (ion atmosphere) இருப்பதாகக் கொள்ளப்பட்டது. மின் உந்துவிசையைப் (electromotive force) பயன்படுத்தும்பொழுது நடுவிலுள்ள அயனி நகரத் தொடங்கு வதால், நகரும் அயனியைச் சுற்றி அதற்கு முன்பாக அயனி மண்டலம் படிப்படியாக உருவாகும்; அதே நேரத்தில் பழைய அயனி மண்டலம் மறையும். அயனி மண்டலங்கள் உருவாவதும் மறைவதும் ஒரே நேரத்தில் நடந்தால், நடுவிலுள்ள அயனியும் சுற்றியுள்ள அயனி மண்டலமும் ஒரே சீரான அமைப்பைப் பெறும். உண்மையில் மண்டலம் உருவாவது, மறைவது ஆகிய இரு வினைகளுக்கும் சிறிது நேர இடைவெளி ஏற்படுகிறது. இதைத் தளர்வு நேரம் (period of relaxation) எனக் குறிக்கலாம். இதன் முடிவு, நடுவிலுள்ள அயனியின் மேலுள்ள அயனி மண்டலம், ஈர்ப்பு ஆற்றல் எல்லாப் பக்கங்களிலும் ஒரே அளவாக இல்லாமல், அயனிக்குப் பின்னே அதிகமாகவும் முன்னே குறைவாகவும் இருக்கிறது. ஆகவே, நடுவிலுள்ள அயனி பின்னுல் இழுக்கப்பட்டு அதன் வேகம் குறைகிறது. இது சீர்மையற்ற விளைவு (asymmetric effect) எனப்படும். நடுவிலுள்ள அயனியின் முன்னேற்றத்தைத்

தடுக்கும் வகையில் வேருெரு விளைவும் ஏற்படுகிறது. மின் உந்துவிசையின் காரணமாக மண்டல அயனிகளும் அவைகளைச் சூழ்ந்துள்ள நீர் மூலக்கூறுகளும் நடுவிலுள்ள அயனி நகரும் திசைக்கு நேர் எதிர்த்திசையில் நகருவதால், நடுவிலுள்ள அயனியின் வேகம் தடைப்படுகிறது. அதாவது, அயனி மண்டலம் நடுவிலுள்ள அயனியைத் தன்னோடு சேர்த்து இழுத்துச் செல்ல முற்படுவதால் ஏற்படும் தடையாகும். இத் தடைக்கு மின்முனைக் கவர்ச்சி விளைவு (electrophoretic effect) எனப் பெயர்.

மேற்கூறிய விளைவுகளை அயனிகள், மற்றும் கரைப்பான் இவைகளின் பண்புகளுக்குப் பயன்படுத்தி, பொட்டாசியம் குளோரைடு போன்ற ஒற்றை மின்னேற்றம் கொண்ட ஈரயனிகளையுடைய மின் பகுபொருள் முற்றிலும் பிரிகை புரிந்ததாகக் கொண்டு கீழ்க்காணும் சமன்பாடு பெறப்பட்டது.

$$\lambda = \lambda_\infty - \left[ \frac{82 \cdot 4}{(DT)^{\frac{1}{2}} \eta} + \frac{8 \cdot 2 \times 10^5}{(DT)^{\frac{3}{2}}} \lambda_\infty \right] \sqrt{C}$$

D என்பது கரைசலின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி (dielectric constant), $\eta$ என்பது பாகுநிலைக் குணகம், C என்பது கரைசலின் அடர்வு கிராம் சமான எடையளவு/லிட்டர் ஆகும். சமன்பாட்டின் வலப்புறமுள்ள அமைப்புக் குறியிலுள்ள முதலாவது தொடர் மின்முனைக் கவர்ச்சி விளைவையும், இரண்டாவது தொடர் செவ்விசைவற்ற விளைவையும் குறிக்கின்றன. இவ்விரு தொடர்களையும் A, B எனக் குறித்தால், சமன்பாடு

$\lambda = \gamma_\infty - (A + B\lambda_\infty)\sqrt{C}$ என்ருகிறது.

நீருக்கு $A = 60 \cdot 2$, $B = 0 \cdot 229$ எனக் கணக்கிடப்பட்டிருக்கிற தாகையால், 25°C வெப்ப நிலையில்

$\lambda = \lambda_\infty - (60 \cdot 2 + 0 \cdot 229 \lambda_\infty) \sqrt{C}$

என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

இச் சமன்பாட்டின்படி, கிராம் சமான எடையளவு மின் கடத்துதிறனையும் கரைசலின் அடர்வின் வர்க்கமூலத்தையும் அச்சுகளாக வைத்து வரைபடம் வரைந்தால், நேர்கோடு கிடைக்கவேண்டும். பல ஒற்றை மின்னேற்றம் கொண்ட இரண்டு அயனிகளைக் கொடுக்கும் மின் பகுபொருள்கள் இம்

முடிவை உறுதிப்படுத்துகின்றன. இதனால் எளிதில் மின் பகு பொருள்கள் முற்றிலும் பிரிகை புரிகின்றன என்பதும், அயனிகளிடையேயுள்ள ஈர்ப்பு ஆற்றல் மெய்யாகவே உள்ளன என்பதுமான ஊகங்கள் சரியானவை என முடிவுகட்டலாம்.

**கிளர்ச்சிக் கருத்து (The Activity Concept)**

நிறைதாக்க விதியைச் சமச்சீர் உள்ள சமநிலை வினைகளுக்குப் பயன்படுத்தும்பொழுது, பொருண்மைக் கிளர்வைக் குறிப்பதற்கு ஒரு லிட்டரிலுள்ள கிராம் மூலக்கூறெடையை அடர்வாக எடுத்துக்கொண்டோம். வாயுக்கள் சம்பந்தப்பட்ட வினைகளில் வாயுவின் பகுதியழுத்தம் அடர்வைக் குறிப்பதாகக் கொள்ளலாம். ஆனால், வாயு குறிக்கோள் நிலை வாயுவாக, $PV = RT$ என்னும் சமன்பாட்டுக்குக் கீழ்ப்படிவதாக இருந்தால் தான் இப்படி எடுத்துக்கொள்ளலாம். மெய்யான வாயுக்கள் குறிக்கோள் நிலை வாயுக்களாகச் செயல்படுவதில்லையாயினும் குறைந்த அழுத்த நிலையில் குறிக்கோள் நிலைக்கு ஒத்திருப்பதாகக் கொள்ளலாம். அதே விதமாகப் பொருண்மைக் கிளர்வும் அடர்வும் குறிக்கோள்நிலைக் கரைசல்களுக்குத்தான் சமமெனக் கொள்ளலாம். ஆகையால், சாதாரணக் கரைசல்களுக்குப் பொருண்மைக் கிளர்வையும் அடர்வையும் சமமாகக் கருத முடியாது. நிறைதாக்க விதியை மாற்றுவதைவிட அடர்வைக் குறிப்பதற்குக் 'கிளர்ச்சி' (activity) என்னும் அளவைப் பயன்படுத்தலாமென்று லூவிஸ் (Lewis) என்னும் விஞ்ஞானி வெளியிட்டார். கிளர்ச்சி என்னும் அளவு, பொருண்மைக் கிளர்வைச் சரிசமானமாகக் காட்டுமென்றும், நிறைதாக்க விதியில் பயன்படுத்தினால் சரியான முடிவுகள் கிடைக்கின்றன என்றும் அவர் கண்டார். கிளர்ச்சி என்பதை '$a$' என்றும், வினைவலிவு எண்ணை (activity coefficient) '$f$' என்றும், $c$-யை அடர்வு என்றும் கொண்டால், $a = f \cdot c$ என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது. வினைவலிவு எண்ணின் மதிப்பு, அடர்வைப் பொறுத்து மாறுகிறது. நிறைதாக்க விதியில் '$a$' என்னும் அளவைப் பயன்படுத்த வேண்டும். மோலார் அடர்வுகளுக்குப் பதிலாகக் கிளர்ச்சிகளைப் பயன்படுத்தினால், வேதிச் சமநிலை மாறிலி உண்மையாகவே மாறிலியாகக் கிடைக்கிறது.

$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$ என்னும் அயனிகளின் சமநிலை வினையை எடுத்துக்கொண்டால்,

$$K_A = \frac{a_{A^+} \cdot a_{B^-}}{a_{AB}} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \cdot \frac{F_{A^+} \cdot f_{B^-}}{f_{AB}}$$ என்ற

சமன்பாடு கிடைக்கிறது. வலப்புறமுள்ள சதுர அடைப்புக் குறிகள் மோலார் அடர்வுகளைக் காட்டுகின்றன. வினைவலிவு எண்களைக் கரைசல் கணிசமான அடர்வு நிலையிலிருக்கும் பொழுது ஒதுக்கிவிடமுடியாது.

ஒரு கரைசல், குறிக்கோள் நிலையைவிட்டு விலகி நிற்கும் அளவை, வினைவலிவு எண் குறிக்கிறது.

$$a = f \cdot c \text{ அல்லது } f = \frac{a}{c}$$

இச் சமன்பாட்டின்படி, ஒரு குறிக்கோள்நிலைக் கரைசலில் f-ன் மதிப்பு ஒன்றாகும். குறிக்கோள் நிலையைவிட்டு விலகி நிற்கும் கரைசல்களுக்கு f-ன் மதிப்பு ஒன்றாயிராது. நீர்த்தல் அளவு பெருகும்பொழுது கரைசல் குறிக்கோள் நிலையை நோக்கி நகரும். அதே நேரத்தில் f-ன் மதிப்பு ஒன்றை நோக்கி நகரும். இவைகளைக் கணித முறையில் காட்டினால்,

$$C \longrightarrow 0 \text{ அப்பொழுது } a \longrightarrow c$$

$$\text{அப்பொழுது } f \longrightarrow 1$$

அதாவது, கரைசலின் நீர்த்த பருமன் கூடும்பொழுது கிளர்ச்சி மோலார் அடர்வை நோக்கி நகரும்.

## டிபை ஹியுக்கல் கொள்கையும் வினைவலிவு எண்களும்
## (Debye-Huckel Theory and Activity Coefficients)

இக் கொள்கையில் அயனிகளின் அடர்வு 'அயனிகளின் திறன்கள்' (ionic strength) எனக் காட்டப்படுகிறது. அயனியின் திறனென்பது அதன் மின் சூழ்நிலையைக் கருத்தில் கொண்டு கணிக்கப்பட்டது. $\mu$ என்பது அயனியின் திறனாகும்.

$\mu = \frac{1}{2} \Sigma C_i Z_i^2$. இங்கு C என்பது ஒவ்வோர் அயனியின் கிராம் அயனி எடை/லிட்டர் எனவும் Z என்பது அயனியின் இணைதிறன் எனவும் கொள்ளவும். ஒரே மின்னேற்றமுள்ள இரண்டு அயனிகளைக் கொடுக்கும் மின் பகுபொருள்களுக்கு அயனிகளின் திறனும் மொலாலிட்டியும் சமமாகும். மற்ற

மின் பகுபொருள்களுக்குக் கீழ்க்கண்ட முறையில் கணக்கிட வேண்டும்.

**பொட்டாசியம் குளோரைடு:** $C_+ = C_-$, மற்றும் $Z_+ = Z_-$;

$$\text{ஆகையால்,}\ \mu KCl = \tfrac{1}{2}[C(1)^2 + C(1)^2] = \frac{2C}{2} = C.$$

**பேரியம் குளோரைடு :** $C_+ = C$, $C_- = 2C$, மற்றும் $Z_+ = 2, Z_- = 1$;

$$\text{ஆகையால்,}\ \mu BaCl_2 = \tfrac{1}{2}[C(2)^2 + 2C(1)^2] = \frac{6C}{2} = 3C.$$

**அலுமினியம் சல்ஃபேட்டு :** $C_+ = 2C, C- = 3C$, மற்றும் $Z_+ = 3$, $Z- = 2$;

$$\text{ஆகையால்,}\ \mu Al_2(SO_4)_3 = \tfrac{1}{2}[2C(3)^2 + 3C(2)^2] = \frac{30\ C}{2} = 15C.$$

இவ்வுதாரணங்களைக் கொண்டு பார்த்தால், அயனிகளின் திறன்களை, மோலார் அடர்வுகள் மாத்திரமன்றி, இணை திறன்களும் சேர்ந்து நிர்ணயிக்கின்றன என்பது வெளியாகிறது. மற்றும், அயனிகளின் திறன்களைக் கணக்கிடும்பொழுது, எவ்வகையில் உண்டானவை எனப் பாராமல் எல்லா அயனிகளையும் கணக்கிலெடுத்துக்கொள்ள வேண்டும்.

0·1 மோல் பொட்டாசியம் குளோரைடும் 0·01 மோல் பேரியம் குளோரைடும் கொண்ட கரைசலின் அயனிகளின் திறனுவது:

$$\mu = \tfrac{1}{2}[0{\cdot}1\,(1)^2 + 0{\cdot}1\,(1)^2 + 0{\cdot}01\,(2)^2 + 2(0{\cdot}01)\,(1)^2] = 0{\cdot}13$$

மின் பகுபொருள்களின் கரைசல்கள், குறிக்கோள் நிலையை விட்டு விலகி நின்று, வினைவலிவு எண்களின் மதிப்பு ஒன்றை விட்டு மாறி நிற்பதற்குக் காரணத்தை, டிபை-ஹியுக்கல் கொள்கையைக் கொண்டு அளவறி வகையில் விளக்கிவிடலாம். டிபை, ஹியுக்கல் இருவரும், தங்களது கொள்கையைப் பயன்படுத்தி $f\pm$ என்ற சராசரி வினைவலிவு எண்ணை மதிப்பிட்டார்கள். $\pm$ இரு குறிகளும், வினை வலிவு எண்ணின் சராசரி பெருக்குத் தொகையைக் குறிக்கின்றன. அவர்கள் கண்ட சமன்பாடாவது:

$$\log f\pm = -0{\cdot}509\, Z_+ Z_- \sqrt{\mu}$$

$\log f\pm$-ன் மதிப்புகளையும் $\sqrt{\mu}$-வின் மதிப்புகளையும் மூன்று உப்புகளுக்குப் பல அடர்வு நிலைகளில் சோதனைகள்

மூலம் கண்டுபிடித்து, இம் மதிப்புகளை இரண்டு அச்சுகளாக்கி வரைபடம் வரைந்ததில், இச் சமன்பாட்டை உறுதி செய்யும் வகையில் நேர்க்கோடுகள் கிடைத்தன. ஆகையால், இம் முடிவும் டிபை-ஹியுக்கல் கொள்கையை உறுதிப்படுத்துகிறது.

**பொதுவான அயனியைக் கொண்ட மின் பகுபொருள்களின் சமநிலை — சம அடர்வு ஹைட்ரஜன் அயனி கரைசல்கள் (Isohydric solutions)**

ஒரு பொதுவான அயனியைக் கொண்ட இரு மின் பகுபொருள்களையுடைய இரு கரைசல்களைக் கலந்தால், ஒவ்வொரு மின் பகுபொருளுடைய பிரிகையளவும் குறையும்; ஆஸ்வால்டு விதியின்படி இம் முடிவைப் பெறலாம். பொதுவான அயனியின் அடர்வு இரு கரைசல்களிலும் சமமாயிருந்தால்தான் ஒரு மின் பகுபொருளின் பிரிகை மாற்றத்தைக் கலக்கும்போது மாறாமலிருக்கும்.

இரு வீரியமற்ற அமிலங்களை எடுத்து, ஆஸ்வால்டு விதியைப் பயன்படுத்தி, மேற்கண்ட முடிவைப் பெறலாம். அவ்விதமான இரண்டு அமிலங்களை எடுத்துக்கொண்டால்,

$$H_1A_1 \rightleftharpoons H_1^{\cdot} + A_1'; [H_1^{\cdot}][A_1'] = K_1[H_1A_1]$$

$$H_2A_2 \rightleftharpoons H_2' + A_2'; [H_2^{\cdot}][A_2'] = K_2[H_2A_2]$$

v லிட்டர் பருமனுள்ள $H_1 A_1$ அமிலத்தையும், v′ லிட்டர் பருமனுள்ள $H_2 A_2$ அமிலத்தையும் ஒன்றுகலந்து, பிரிகையளவு மாறாமலிருப்பதாகக் கொண்டால், அயனிகள், மூலக்கூறுகள் இவைகளின் அடர்வுகளாவன :

$$[H^{\cdot}] = \frac{[H^{\cdot}]_1 v + [H^{\cdot}]_2 v'}{v + v'} \; ; \; [A_1'] = \frac{[A']_1 v}{v + v'} \; ; \; [A_2']$$

$$= \frac{[A']_2 v^1}{v + v'}$$

$$[H_1A_1] = \frac{[HA]_1 v}{v + v_1} \; ; \; [H_2A_2] = \frac{[HA]_2 v'}{v + v'}$$

ஆகையால், சமநிலையில்,

$$\frac{[H^{\cdot}]_1 v + [H^{-}]_2 v'}{v + v'} \times \frac{[A_1{}'] v}{v+v'} = K_1 \frac{(HA)_1 v}{v_1 + v_2}$$

அல்லது,

$$\frac{[H^{\cdot}]_1 v + [H^{\cdot}]_2 v'}{v + v'} \times [A']_1 = K_1 [HA]_1$$

முதல் அமிலக் கரைசலில், $[H^{\cdot}]_1 [A']_1 = K [HA]_1$ என்ற சமன்பாடு குறிக்கும் சமநிலை உள்ளது. ஆகையால், பிரிகை வீதம் மாறாமலிருப்பின்,

$$\frac{[H^{\cdot}]_1 v + [H^{\cdot}]_2 v'}{v + v'} = [H^{\cdot}]_1$$ என்று முடிவாகிறது.

இச் சமன்பாட்டின்படி $[H^{\cdot}]_1 = [H^{\cdot}]_2$ என முடிவாகிறது இம் முடிவின்படி ஒரு கரைசலை மற்றொன்றுடன் கலக்கும் பொழுது பிரிகையளவு மாறாமலிருந்தால், இரண்டிற்கும் பொதுவான அயனியின் அடர்வு சமமாயிருக்கவேண்டுமெனத் தெரிகிறது.

ஒரு வீரியமற்ற அமிலத்தின் பிரிகையளவு, வேறொரு வீரியமுள்ள அமிலத்தைக் கலப்பதால் குறையும். மற்றும், அவ்வமிலத்தின் நீரில் கரையும் உப்பைக் கலந்தாலும் பிரிகையளவு குறையும். அனேகமாக எல்லா உப்புகளும் நீரில் கரைத்தவுடன் முற்றிலும் பிரிகை புரிவதால், சோடியம் அசிட்டேட்டுக் கரைசலை அசிட்டிக் அமிலக் கரைசலோடு கலந்தால், அசிட்டேட்டு அயனியின் அடர்வு உயருகிறது. ஆகையால், $HOAC \rightleftharpoons H^{+} + OAC'$ என்னும் சமன்பாட்டில் நிறைதாக்க விதியின்படி பின்னோக்கிய வினை நடக்கும். அமிலத்தின் உப்பைக் கலப்பதனால், வீரியமற்ற அமிலத்தின் பிரிகை அளவு குறைந்து, ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வு தாழ்கிறது. இம் முடிவு சோதனைச்சாலையில் பெரிதும் பயன்படுகிறது.

அமிலத்தின் உப்பை வீரியமற்ற அமிலத்துடன் கலந்தால் ஏற்படும் விளைவுகளை நிறைதாக்க விதியைப் பயன்படுத்தி ஏறத்தாழச் சரியான முடிவுகளைப் பெறலாம்.

அமிலத்தின் சமநிலை மாறிலி $K = \frac{[H^{\cdot}][A']}{[HA]}$

அமிலத்தின் அடர்வை $C_1$ ஆகவும், உப்பின் அடர்வை $C_2$ ஆகவும் கொள்ளவும். வீரியமற்ற அமிலமாகையால் நேர் அயனி A'-ன் அடர்வு வெகு குறைவாயிருக்கும். மற்றும், உப்பைக் கலப்பதனால் அமிலத்திலிருந்து கிடைக்கும் A' அயனிகளின் அடர்வு மேலும் குறையுமாகையால், கலவைக் கரைசலில் A' அயனியின் அடர்வு முற்றிலும் உப்பிலிருந்து கிடைத்ததாகக் கொள்ளலாம். மேலும், அமிலத்தின் பிரிகையளவு வெகு குறைவாயிருப்பதால், பிரிகை புரியாத அமிலத்தின் அடர்வை $C_1$ என்றே கொள்ளலாம். இப்பொழுது பின்வரும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது:

$$\frac{[H^\cdot]\ [A']}{[HA]} = K \text{ அல்லது } [H^\cdot] = K \cdot \frac{[\text{அமிலம்}]}{[\text{உப்பு}]}$$

ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வை அமிலத்தின் அடர்வு, உப்பின் அடர்வு இவைகளின் விகிதம் நிர்ணயிக்கிறதென்று இச் சமன்பாட்டிலிருந்து அறிகிறோம்.

அமிலத்தின் உப்பை வீரியமற்ற அமிலத்துடன் கலந்தால் எவ்வளவு தூரம் அமிலத்தின் பிரிகையளவு, அதாவது, ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வு மாறுகிறது என்பதைக் கீழ்வரும் உதாரணம் விளக்கும்.

N/8 அசிட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை வீதம் $= 0{\cdot}0119$

இக்கரைசலில் ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வு $= \frac{0{\cdot}0119}{8}$

$= 0{\cdot}0015$ கிராம் அயனி/லிட்டர்

இக் கரைசலில் அமிலத்தின் அடர்வை ஒத்த அடர்வைக் கொண்ட சோடியம் அசிட்டேட்டு உப்பைக் கலந்தால் கரைசலில் ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வு= K, அதாவது, அமிலத்தின் சமநிலை மாறிலியின் மதிப்புக்குச் சமமாகும். அதாவது, $[H^\cdot] = 0{\cdot}000018$ கிராம் சமான எடையளவு/கிராம். அதாவது, முதலில் இருந்ததைவிட $\frac{1}{80}$ பங்கு குறைந்துவிடுகிறது.

பின்வரும் பட்டியலில், பல அடர்வுகளில் அசிட்டிக் அமிலத்தையும் சோடியம் அசிடேட்டையும் கலந்த கரைசலின் ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வைக் காணலாம்.

| அசிட்டிக் அமிலம் சோடியம் அசிடேட்டு | [H·] கிராம் சமான எடை/லிட்டர் | அசிட்டிக் அமிலம் சோடியம் அசிடேட்டு | [H·] கிராம் சமான எடை/லிட்டர் |
|---|---|---|---|
| 16 : 1 | $2{\cdot}88\times10^{-4}$ | 1 : 2 | $0{\cdot}90\times10^{-5}$ |
| 8 : 1 | $1{\cdot}44\times10^{-4}$ | 1 : 4 | $0{\cdot}45\times10^{-5}$ |
| 2 : 1 | $0{\cdot}36\times10^{-4}$ | 1 : 8 | $0{\cdot}22\times10^{-5}$ |
| 1 : 1 | $1{\cdot}81\times10^{-5}$ | 1 : 16 | $0{\cdot}11\times10^{-5}$ |

எப்படி வீரியமற்ற அமிலத்தின் பிரிகையை அவ்வமிலத்தின் உப்பைக் கலந்து குறைக்கலாமோ, அதேவிதமாக வீரியமற்ற காரத்தின் பிரிகையை அக்காரத்தின் உப்பைக் கலந்து குறைக்கலாம். உதாரணமாக, அமோனியம் குளோரைடு உப்பை அமோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசலுடன் கலந்து ஹைட்ராக்ஸைடு அயனியின் அடர்வை மேலே காட்டிய முறையில் கணக்கிடலாம்.

**மாதிரிக் கணக்கு 1**

$\frac{N}{100}$ அசிட்டிக் அமிலத்தை எந்த அடர்வு நிலையிலுள்ள லாக்டிக் அமிலத்துடன் கலந்தால் இரண்டு அமிலங்களிலும் பிரிகை அளவு மாறுமலிருக்கும்?

அசிட்டிக் அமிலத்தின் $K = 1{\cdot}8\times10^{-5}$,

லாக்டிக் அமிலத்தின் $K = 1{\cdot}38\times10^{-4}$.

அசிட்டிக் அமிலத்தின் அடர்வு $= \frac{N}{100}$; அதாவது, 100 லிட்டர் கரைசலில் ஒரு கிராம் சமான எடையளவு அமிலம் இருக்கிறது. ஆகையால், அமிலத்தின் பிரிகை வீதம் $a = \sqrt{1{\cdot}8\times10^{-5}\times 100} = 4{\cdot}242\times10^{-2}$.

அசிட்டிக் அமிலத்தில் ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வு

$$= \frac{4{\cdot}242\times10^{-2}}{100} = 4{\cdot}242\times10^{-4} \text{ கிராம் அயனிகள்/லிட்டர்.}$$

இரு கரைசல்களையும் கலந்தால், பிரிகை அளவு மாறுமலிருப்பதால், லாக்டிக் அமிலத்தின் ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வு $= 4{\cdot}242\times10^{-4}$ கிராம் அயனிகள்/லிட்டர்.

ஒரு கிராம் சமான எடை லாக்டிக் அமிலம் V லிட்டரில் இருப்பதாகக் கொள்வோம்.

அப்பொழுது, $V \times 4{\cdot}242 \times 10^{-4} = a$. ஆகையால், $V \times 4{\cdot}242 \times 10^{-4} = \sqrt{1{\cdot}38 \times 10^{-4} \times V}$.

அல்லது $V^2 \cdot (4{\cdot}242 \times 10^{-4})^2 = 1{\cdot}38 \times 10^{-4} \times V$

அல்லது $\dfrac{1{\cdot}38 \times 10^{-4}}{18 \times 10^{-8}} = 766{\cdot}8$ லிட்டர்கள்.

ஒரு லிட்டர் கரைசலில் $\dfrac{1}{766{\cdot}8} = 0{\cdot}0013$ கிராம் சமான எடையளவு லாக்டிக் அமிலம் இருக்கும்.

**மாதிரிக் கணக்கு 2**

$\frac{1}{20}$ கிராம் மோல் சோடியம் அசிடேட்டு உப்பை N/10 அசிட்டிக் அமிலத்துடன் கலந்தால், கரைசலின் ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வு என்ன? அசிட்டிக் அமிலத்தின் $K = 1{\cdot}8 \times 10^{-5}$.

முன் கொடுத்துள்ளபடி,

$$[H'] = K \cdot \frac{[\text{அமிலம்}]_r}{[\text{உப்பு}]} = 1{\cdot}8 \times 10^{-5} \frac{0{\cdot}10}{0{\cdot}05} = 3{\cdot}6 \times 10^{-5}$$

ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வு = 0·000036 கிராம் அயனிகள்/லிட்டர்.

## கரைதிறன் பெருக்கம் (Solubility Product)

ஒரு திட மின் பகுபொருளைத் திட்டமான வெப்ப நிலையில் நீரிலிட்டுக் குலுக்கினால், கரைபொருள் ஓரளவு கரைந்து, பிறகு அதிகமாக உள்ள திடப்பொருள் அடியில் தங்கிவிடுகிறது. கரைசல் தெவிட்டிய நிலையை அடைந்ததாகக் கருதப்படுகிறது. கரைசலில் பிரிகை புரியாத மூலக்கூறுகளுக்கும் திடநிலைக் கரை பொருளுக்கும் சமநிலை ஏற்படுகிறது. கரைந்து நிற்கும் பொருளின் அடர்வைக் குறைத்தால் மேலும் திடப்பொருள் கரையும். மாறாக, கரைசலைச் சிறிது ஆவியாக மாற்றி, கரைந்து நிற்கும் பொருளின் அடர்வை உயர்த்தினால், கரைபொருள் வெளியாகிப் படியும்.

வெகு குறைந்த அளவில் கரையும் சில்வர் குளோரைடு போன்ற மின் பகுபொருள் கொண்ட தெவிட்டிய கரைசலில்,

கரையாத திடப்பொருள், கரைந்த (ஆனால், பிரிகை புரியாத) சில்வர் குளோரைடு, மற்றும் சில்வர் அயனிகள், குளோரைடு அயனிகள் இவைகளின் சமநிலை வினைகள் ஒரே சமயத்தில் நிகழ்கின்றன.

$$AgCl \rightleftharpoons AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

(திடநிலை) (கரைந்த, ஆனால் பிரிகைபுரியாத) (கரைசலில் அயனிகள்)

நிறைதாக்க விதியைப் பயன்படுத்தினால்,

$$\frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]} = K$$ என்றாகிறது.

தெவிட்டிய கரைசலில் திட்டமான வெப்ப நிலையில் (AgCl) மாறாமலிருக்குமாகையால்,

$$[Ag^+][Cl^-] = \text{மாறிலி} = S_{AgCl}$$

SAgCl என்னும் மாறிலியை, சில்வர் குளோரைடின் கரைதிறன் பெருக்கம் (Solubility product) எனச் சொல்வது வழக்கம். அதன் மதிப்பு $= 1 \times 10^{-10}$.

பொதுவாக AxBy என்னும் மின் பகுபொருளுக்கு, $AxBy \rightleftharpoons xA^+ + yB^-$ என்ற சமன்பாடு பொருந்தும். AxBy-யின் கரைதிறன் பெருக்கம் $= S_{A_xB_y} = [A^+]^x [B^-]^y$ இந்த $[A^+]$, $[B^-]$ ஆகியவை தெவிட்டிய கரைசலில் அயனிகளின் அடர்வைக் குறிக்கின்றன.

எந்தச் சூழ்நிலைகளில் மின் பகுபொருள் கரையும் அல்லது கரைசலிலிருந்து வீழ்படிவாக வெளியாகும் என்பதைக் கரைதிறன் பெருக்கத்தைப் பயன்படுத்தி முடிவுகட்டலாம். AB என்னும் மின் பகுபொருளின் $S_{AB} = [A^+][B^-]$ ஆகையால் பின்வரும் மூன்று வகை நிலைகளை நினைவிலிருத்த வேண்டும். (a) ஒரு கரைசலில் $[A^+][B^-]$-ன் மதிப்பு SAB-யின் மதிப்பை விடக் குறைவாயிருந்தால் அது தெவிட்டிய கரைசலில்லை என்றும், மேலும் AB கரையும் என்றும் தெரிகிறது. (b) ஒரு கரைசலில் $[A^+]$ $[B^-]$-ன் மதிப்பும் SAB-யின் மதிப்பும் சமமாயிருந்தால் அது தெவிட்டிய கரைசல் எனத் தெரிகிறது. (c) ஏதாவது ஒரு காரணத்தால் கரைசலில்

$[A^+][B^-]$-ன் மதிப்பு $S_{AB}$-யின் மதிப்பைவிட அதிகமாயிருந்தால், திடப்பொருள் AB வீழ்படிவாகப் படியும்.

## பொது அயனியின் விளைவு (Common Ion Effect)

AB என்னும் மின் பகுபொருள், கரைசலிலுள்ள சமநிலை வினையை, $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$ என்னும் சமன்பாட்டால் காட்டலாம். இக்கரைசலில் மேலும் $A^+$ அயனிகளை அல்லது $B^-$ அயனிகளைக் கலந்தால் ஏற்படும் மாற்றங்களுக்குப் பொது அயனியின் விளைவு எனப் பெயர்.

(a) **சில்வர் அசிடேட்டை வீழ்படியவைத்தல்:** தெவிட்டிய கரைசலிலுள்ள சில்வர் அசிடேட்சமநிலை $AgOAc \rightleftharpoons Ag^+ + OAc^-$ என்னும் சமன்பாட்டால் காட்டலாம்.

சில்வர் நைட்ரேட் அடர்ந்த கரைசலைக் கலந்தாலும் (சில்வர் அயனிகளைக் கலத்தல்), சோடியம் அசிட்டேட் அடர்ந்த கரைசலைக் கலந்தாலும் (அசிட்டேட் அயனிகளைக் கலத்தல்) சில்வர் அசிட்டேட்டு வீழ்படிவாகும்.

(b) **சோடியம் குளோரைடைச் சுத்தி செய்தல்:** இயற்கையில் கிடைக்கும் சாதாரண உப்பில், கால்சியம், மக்னீசியம், குளோரைடு உப்புகள் சிறிது கலந்திருக்கும். இவ்விரு கலப்படப் பொருள்களும் கசியும் தன்மை (deliquescent) உடையவையாதலால், மேஜையுப்பைத் (table salt) தயாரிக்கும்பொழுது இவைகளை விலக்க வேண்டும். ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வாயுவைக் கலப்படமுள்ள தெவிட்டிய சோடியம் குளோரைடு கரைசலில் செலுத்திச் சுத்தம் செய்யலாம். குளோரைடு அயனிகளைச் சேர்ப்பதனுல் சோடியம் குளோரைடு மட்டும் வீழ்படிவாகப் படியும். கால்சியம், மக்னீசியம் குளோரைடுகளைப் பொறுத்த வரை அது தெவிட்டிய கரைசலில்லையாதலால் இவ்வுப்புகள் வீழ்படிவாகப் படிய மாட்டா.

(c) **உப்பைக் கரைத்துச் சவர்க்காரத்தை வெளியேற்றல் (Salting out of Soap):** சவர்க்காரத்தைச் சுத்தமான சோடியம் ஸ்டீரேட் (sodium stearate) எனக் கொண்டால், அதை வியாபார முறையில் தயாரிக்கும்பொழுது, திடநிலையிலுள்ள சோடியம் குளோரைடை சவர்க்காரக் கரைசலில் கரைத்து, சவர்க்காரத்தை வீழ்படிவாக அடைவது வழக்கம். சோடிய

அயனிகளைக் கரைசலில் சேர்ப்பதனால் $[Na^+]$ $[St^-]$-ன் மதிப்புக் கூடிக்கொண்டேபோய் SNaSt - யின் மதிப்பை எட்டிவிடு கிறது. மேலும், சோடிய அயனிகளை, அதாவது, சாதாரண உப்பைக் கலந்தால், சோடியம் ஸ்டீரேட்டு, அதாவது, சவர்க் காரம் வீழ்படிவாகப் படியும். இம் முறைக்கு உப்பைக் கரைத்துச் சவர்க்காரத்தை வெளியேற்றல் எனப் பெயர்.

## கரைதிறன் பெருக்கமும் பண்பறி முறையும்
## (Solubility Product and Qualitative Analysis)

கரைதிறன் பெருக்கம் என்னும் தத்துவத்தைக் கொண்டு சில பண்பறி முறைகளை எளிதில் விளக்கலாம்.

(a) **மூன்றாவது தொகுதியில் (group) உலோக ஹைட்ராக் சைடுகளை வீழ்படிவாக்கல் :** அலுமினியம், குரோமியம், ஃபெரிக் அயர்ன் ஆகிய உலோக அயனிகளைக் கொண்ட மூன்றாவது தொகுதியில், அமோனியம் குளோரைடு, மற்றும் அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடு ஆகிய இரு கரைசல்களையும் கலந்து, அம்மூன்று உலோக ஹைட்ராக் சைடுகளையும் வீழ்படிவாக அடையலாம். அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடை அல்லது சோடியம் ஹைட்ராக் சைடைச் சேர்த்தால், $\ddot{Mn}$, $\ddot{Co}$, $\ddot{Ni}$, $\ddot{Zn}$, $\ddot{Mg}$, $\ddot{Ca}$ ஆகிய அயனிகளின் ஹைட்ராக்சைடுகள் வீழ்படியும்.

ஒப்பிட்டுப்பார்க்கையில் குறைவாகவும், ஆனால், ஃபெர்ரிக், குரோமியம், அலுமினியம் முதலிய உலோக ஹைட்ராக் சைடுகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்களைவிடச் சற்று அதிக மாகவும் ஹைட்ராக்சைடு அயனிகளைச் சேர்க்கவேண்டும். இப்படிச் சேர்த்த ஹைட்ராக்சைடு அயனிகளின் அடர்வு கீழே காட்டியுள்ள மற்ற உலோக ஹைட்ராக்சைடுகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்களைவிட அதிகமாகப் போகாமலும் இருக்க வேண்டும்.

S

$Fe(OH)_3$......$1 \times 10^{-38}$

$Al(OH)_3$......$1 \times 10^{-33}$

$Cr(OH)_3$......$1 \times 10^{-30}$

(குறைந்த கரைதிறன் பெருக்கம் அமோனியம் குளோரைடு கரை சலிலிருந்தும் வீழ்படிவாதல்)

$Zn(OH)_2$......$1 \times 10^{-17}$
$CO(OH)_2$......$2 \times 10^{-16}$
$Mn(OH)_2$......$1 \times 10^{-14}$

$Ni(OH)_2$......$1 \times 10^{-14}$
$Mg(OH)_2$......$6 \times 10^{-12}$

$Ca(OH)_2$......$8 \times 10^{-6}$

(உயர்ந்த கரைதிறன் பெருக்கம், அமோ னியம் குளோரைடு இருக்கும்பொழுது வீழ்படிவு ஏற்படுவதில்லை)

அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடை மட்டும் பயன்படுத்தினால் ஹைட்ராக்சைடு அயனியின் அடர்வு உயர்ந்துவிடுகிறது.

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

அமோனியம் குளோரைடைக் கலப்பதனால், அதாவது, அமோனியம் அயனியின் அடர்வை உயர்த்துவதால், அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடின் பிரிகை அளவைக் குறைத்து, ஹைட்ராக்சைடு அயனியின் அடர்வை மட்டுப்படுத்துகிறது.

**இரண்டாவது, நான்காவது தொகுதிகளில் உலோக சல்ஃபைடுகளை வீழ்படிவாக்கல் :** இரண்டாவது தொகுதியில் வீழ்படிவாகும் உலோக சல்ஃபைடுகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்கள், நான்காவது தொகுதியிலுள்ள உலோக சல்ஃபைடுகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்களைவிட மிகக் குறைவாகும். இவைகளின் மதிப்புக்களைக் கீழ்க்கண்ட பட்டியல் காட்டுகிறது :

| | |
|---|---|
| HgS......$3 \times 10^{-54}$ | CoS......$3 \times 10^{-26}$ |
| CuS......$3 \times 10^{-42}$ | ZnS......$1 \times 10^{-23}$ |
| CdS......$4 \times 10^{-29}$ | NiS......$4 \times 10^{-21}$ |
| PbS......$4 \times 10^{-28}$ | MnS...$1{\cdot}5 \times 10^{-15}$ |
| (குறைந்த கரைதிறன் பெருக்கங்கள் இரண்டாவது தொகுதியில் வீழ்படிவாதல்) | (உயர்ந்த கரைதிறன் பெருக்கங்கள் நான்காவது தொகுதியில் வீழ்படிவாதல்) |

சல்ஃபைடு அயனியின் அடர்வு உயர்ந்திருந்தால், மேலே காட்டிய உலோக அயனிகளுள்ள கரைசல்களிலிருந்து அவ்வுலோக சல்ஃபைடுகளை வீழ்படிவு அடையச் செய்யும். பட்டியலில் இடப்புறமுள்ள சல்ஃபைடுகளை மட்டும் வீழ்படிவு செய்யவைக்க வேண்டுமாயின் சல்ஃபைடு அயனியின் அடர்வு குறைவாயிருக்க வேண்டும். இரண்டாவது தொகுதியில், அமிலங் கலந்த கரைசலில், ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு வாயுவைச் செலுத்துவதால் இம்முடிவு ஏற்படும். ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு

பிரிகை புரியும் வினைகளைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடுகள் காட்டு கின்றன :

$$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+; \; HS' \rightleftharpoons H^+ + S^{--}$$

ஆனால், அமிலம் சேரும்போது, அதாவது, ஹைட்ரஜன் அயனிகளைச் சேர்க்கும்போது பிரிகை அளவு வெகுவாகக் குறைக்கப்பட்டு சல்ஃபைடு அயனியின் அடர்வு கட்டுப் படுத்தப்படுகிறது. சல்ஃபைடு அயனியின் அடர்வு வேண்டிய அளவுக்கு உயர்ந்தும், ஆனால், மிக அதிகமாக உயராமலும் இருப்பதற்கு, ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு வாயுவைச் செலுத்து வதற்குமுன் கரைசலின் ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வைக் கட்டுப்படுத்திவைத்திருக்கவேண்டும். ஆகையால்தான், பண்பறி முறைகளில் இரண்டாவது தொகுதியில் அமிலத்தின் அடர்வு சுமாராக N/2 இருக்கவேண்டுமென்று சொல்லப்படுகிறது. அமிலத்தின் அடர்வு உயர்ந்தும், அதாவது, சல்ஃபைடு அயனியின் அடர்வு வெகுவாகத் தாழ்ந்தும், அதோடு உலோக அயனியின் அடர்வு குறைவாகவும் இருந்தால், காட்மியமும் லெட்டும் இரண்டாவது தொகுதியில் பூரணமாக வீழ்படிவாவதில்லை; அல்லது அமிலத்தின் அடர்வு தாழ்ந்தும், அதாவது, சல்ஃபைடு அயனியின் அடர்வு உயர்ந்தும், அதோடு உலோக அயனியின் அடர்வு உயர்ந்தும் இருந்தால், கோபால்ட்டு சல்ஃபைடு இரண்டாவது தொகுதியிலேயே வீழ்படிவாகிவிடும். நான்காவது தொகுதியில் கரைசல் அமிலத்துவமுள்ளதாக இல்லை; ஆனால், காரத்துவமுள்ளதாக இருக்கிறது. ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடின் பிரிகை அளவு குறைக்கப்படுவதில்லை. அதற்கு மாறாக, ஹைட்ரஜன் அயனியும் ஹைட்ராக்சைடு அயனியும் கூடி நீரைக் கொடுப்பதால் பிரிகை அளவு உயருகிறது. ஆகையால், Ni, Co, Zn, Mn, ஆகிய அயனிகளின் சல்ஃபைடு களைக் கரைசலின் வீழ்படிவுசெய்வதற்கு வேண்டிய சல்ஃபைடு அயனியின் அடர்வை அடைந்துவிடுகிறது.

### பொட்டாசியம் குரோமேட்டை நிறங்காட்டியாகப் பயன்படுத்தல்

சில்வர் நைட்ரேட்டு—குளோரைடு தரம்பார்க்கும் வினையில், நிறங்காட்டியாகச் சிறிது பொட்டாசியம் குரோமேட்டைச் சேர்த்த குளோரைடு கரைசலில், பியூரட்டிலிருந்து சில்வர் நைட்ரேட்டு விடப்படுகிறது. முதலில் சேர்த்த சில்வர் நைட்ரேட்டு, சில்வர் குரோமேட்டை விட்டு, சில்வர் குளோரைடை வீழ்படிவாக்குகிறது. சில்வர் குளோரைடின்

கரைதிறன் (0·00146 கிராம்/லிட்டர்) சில்வர் குரோமேட்டின் கரைதிறனைவிடக் (0·0284 கிராம்/ லிட்டர்) குறைவாயிருப்பதால் தான் இப்படி நடக்கிறது. சில்வர் குளோரைடு முழுவதும் வீழ்படிவு செய்வதற்கு வேண்டிய சில்வர் நைட்ரேட்டைச் சேர்த்த பிறகு மேலும் சேர்த்தால், செந்நிறமுள்ள சில்வர் குரோமேட்டு வீழ்படிவாகிறது. இந்நிறமாற்றம், வினை முடிவுற்ற நிலையைக் காட்டுகிறது. சில்வர் குரோமேட்டுக்குமுன் ஏன் சில்வர் குளோரைடு வீழ்படிவாகிறது என்பதன் காரணத்தை விரிவாக ஆராய்வோம். இவ்விரண்டு உப்புகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்களாவன:

$$S_{Agcl} = [Ag^+][Cl^-] = 1 \times 10^{-10};\ S_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{--}] = 2{\cdot}5 \times 10^{-12}$$

N/10 சில்வர் நைட்ரேட்டுக் கரைசலை M/100 பொட்டாசியம் குரோமேட்டைக் கொண்ட N/10 சோடியம் குளோரைடுடன் சேர்ப்பதாகக் கொண்டால் கீழ்க்காணும் மாற்றங்கள் ஏற்படுகின்றன. தொடக்கத்தில் குளோரைடு அயனியின் அடர்வு = $10^{-1}$, குரோமேட்டின் அடர்வு = $10^{-2}$. பியூரட்டிலிருந்து சிறிதளவு சில்வர் நைட்ரேட்டைச் சேர்க்க கரைசலில் சில்வர் அயனியின் அடர்வு = $10^{-8}$ ஆனால்,

$$[Ag^+]\ [Cl\ ] = 10^{-8} \times 10^{-1} = 10^{-9}$$

$$[Ag]^2\ [CrO_4^{--}] = (10^{-8})^2 \times 10^{-2} = 10^{-18}$$

ஆகவே, சில்வர் குளோரைடின் கரைதிறன் பெருக்கத்திற்கு மேல் அயனிகளின் அடர்வுப் பெருக்கம் கூடியிருப்பதால், சில்வர் குளோரைடு வீழ்படிவாகிறது. அதே சமயத்தில் சில்வர் குரோமேட்டின் கரைதிறன் பெருக்கத்தைவிட அயனிகளின் அடர்வுப் பெருக்கம் குறைவாயிருப்பதால், சில்வர் குரோமேட்டு வீழ்படிவதில்லை. சில்வர் குளோரைடு முற்றிலும் வீழ்படிவான நிலையில் கரைசலில் சில்வர் அயனியின் அடர்வு = $10^{-5}$ ஆகையால்,

$$[Ag^+]^2\ [CrO_4^{--}] = (1 \times 10^{-5})^2\ (10^-) = 1 \times 10^{-12}$$

ஆகிறது. ஆகையால்தான், சில்வர் குரோமேட்டு வீழ்படிவாவதில்லை. மேலும், சிறிதளவு சில்வர் அயனியைச் சேர்த்தால் உடனே சில்வர் குரோமேட்டு வீழ்படிவாகிறது.

பொட்டாசியம் குரோமேட்டை நடுநிலையிலுள்ள கரைசல்களில்தான் நிறங்காட்டியாகப் பயன்படுத்தமுடியும். அமிலக் கரைசலில் அது கரைந்துவிடும். அமிலம், காரம் தரம் பார்க்கும் வினைகளில் பயன்படுத்தப்படும் லிட்மஸ்போன்ற நிறங்காட்டியின் கரைசலை ஒன்று அல்லது இரண்டு துளிகளைச் சேர்த்தால் போதுமானது. ஆனால், சில்வர் குரோமேட்டுத் தெவிட்டிய கரைசலைக் கொடுப்பதற்கு வேண்டிய பொட்டாசியம் குரோமேட்டை எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும்.

### எளிதில் நீரில் கரையாத உப்புகள் அமிலத்தில் கரைதல்

கால்சியம் ஆக்சலேட்டு நீரில் எளிதில் கரையாது ; ஆனால், நீர்த்த ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தில் கரையும். இவ் வினையைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு காட்டுகிறது :

$$CaOX + 2\,HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2OX$$

கால்சியம் ஆக்சலேட்டுத் தெவிட்டிய கரைசலில் கீழ்க் கண்ட சமன்பாடு பொருந்துகிறது :

$$[Ca^{++}]\,[OX^{--}] = SCaOX$$

இக் கரைசலில் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வு உயர்வதால், ஆக்சலேட்டு அயனிகளுடன் சேர்த்து வீரியமற்ற அமிலமான ஆக்சாலிக் அமிலம் உண்டாகிறது.

$$OX^{--} + 2\,H^{+} \rightleftharpoons H_2OX$$

ஆக்சலேட்டு அயனியின் அடர்வு குறைவதால் கால்சியம் ஆக்சலேட்டுக் கரைகிறது.

### கரைதிறன் பெருக்கத்தைக் கரைதிறனிலிருந்து கணக்கிடுதல்

சில்வர் குளோரைடின் கரைதிறன், 18°C வெப்ப நிலையில் லிட்டருக்கு 0·0146 கிராம். அதன் மூலக்கூறெடை எண் = 143·5. ஆகையால், அதன் கரைதிறன் $= \dfrac{0{\cdot}0146}{143{\cdot}5} = 1 \times 10^{-5}$ மோல்/லிட்டர். சில்வர் குளோரைடு கரைந்து நிற்கும் சமநிலையைப் பின்வரும் சமன்பாட்டால் காட்டலாம் :

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^{+} + Cl^{-}$$

மிகச் சிறிய அளவே கரைந்திருப்பதால் முற்றிலும் பிரிகை புரிந்திருப்பதாகக் கொள்ளலாம். ஒரு மோல் சில்வர் குளோரைடு மூலக்கூறுகள் ஒரு கிராம் அயனி சில்வரும் ஒரு கிராம் அயனி குளோரைடும் கொடுப்பதால், இத் தெவிட்டிய கரைசலில் சில்வர் அயனியின் அடர்வு $[Ag^+] = 10^{-5}$ கிராம் அயனி/லிட்டர்; $[Cl^-] = 10^{-5}$ கிராம் அயனி/லிட்டர். ஆகையால், சில்வர் குளோரைடின் கரைதிறன் பெருக்கம் $S_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = 10^{-5} \times 10^{-5} = 10^{-10}$.

**எளிதில் கரையாத உப்புகளின் கரைதிறனை அளந்தறிதல்**

18°C வெப்பநிலையில் சில்வர் குளோரைடு கரைசலின் நியம மின் கடத்து திறனை அளந்து கண்ட மதிப்பு $= 1{\cdot}274 \times 10^{-6}$ மோ. அதே வெப்ப நிலையில் நீரின் நியம மின் கடத்து திறன் $= 0{\cdot}054 \times 10^{-6}$ மோவாகும். ஆகையால், சில்வர் குளோரைடின் நியம மின் கடத்து திறன் $= 1{\cdot}274 \times 10^{-6} - 0{\cdot}054 \times 10^{-6} = 1{\cdot}22 \times 10^{-6}$ மோ.

சில்வர் குளோரைடின் கரைதிறன் $x$ கிராம்/லிட்டர் என்று கொண்டால், $x/143{\cdot}5$ கிராம் மோல்/ லிட்டர் என்றாகிறது. ஆகையால், $143{\cdot}5 / x$ லிட்டர் கரைசலில் ஒரு மோல் கரைந்திருக்கும். சில்வர் குளோரைடின் கிராம் சமான எடையளவு மின் கடத்து திறன் $\lambda = 1{\cdot}22 \times 10^{-6} \times \dfrac{143{\cdot}5}{x} \times 1000$.

சில்வர் குளோரைடு மிகக் குறைந்த அளவு கரைந்திருப்பதால் முற்றிலும் பிரிகை புரிந்த நிலையிலிருப்பதாகக் கொண்டு $\lambda = \lambda\infty$ என எடுத்துக்கொள்ளலாம். ஆகையால்,

$$\lambda\infty = 1{\cdot}22 \times 10^{-3} \times \frac{143{\cdot}5}{x}$$

$\lambda\infty$-யின் மதிப்பை வாய்பாட்டில் $\lambda Ag^+$, மற்றும் $Cl^-$ இவைகளின் மதிப்பைக் கூட்டிக் கணக்கிடலாம். $\lambda\infty = 120$ ஆகையால்,

$$120 = 1{\cdot}22 \times 10^{-3} \times \frac{143{\cdot}5}{x} \text{ அல்லது}$$

$$x = \frac{1{\cdot}22 \times 10^{-3} \times 143{\cdot}5}{120} \; ; \; x = 0{\cdot}00146 \text{ கிராம்/லிட்டர்.}$$

சில்வர் குரோமேட்டின் கரைதிறன் பெருக்கம் $= 2{\cdot}5 \times 10^{-12}$; அதாவது, சில்வர் குரோமேட்டுத் தெவிட்டிய கரைசலில்,

$$[Ag^+]^2\,[CrO_4^{--}] = SAg_2\,CrO_4 = 2{\cdot}5 \times 10^{-12} \text{ ஒன்றாகிறது.}$$

முன்போலவே இங்கும், சில்வர் குரோமேட்டு முற்றிலும் பிரிகை புரிந்த நிலையிலிருப்பதாக்க் கொள்ளலாம். சில்வர் குரோமேட்டின் கரைதிறன் $x$ மோல்/லிட்டர் எனக் கொண்டால், சில்வர் அயனியின் அடர்வு $[Ag^+] = 2x$ கிராம் அயனி/லிட்டர். குரோமேட்டு அயனியின் அடர்வு $[CrO_4^{--}] = x$ கிராம் அயனி / லிட்டர். இப்பொழுது $SAgCrO_4 = [Ag^+]^2\,[CrO_4^{--}] = 2{\cdot}5 \times 10^{-12} = (2x)^2\,(x) = 4x^3$ அல்லது $x = \sqrt[3]{\frac{2{\cdot}5}{4} \times 10^{-12}} = 0{\cdot}855 \times 10^{-4}$ மோல்/லிட்டர். சில்வர் குரோமேட்டின் மூலக்கூறெடை எண் $= 333$. ஆகையால், அதன் கரைதிறன் $= 0{\cdot}855 \times 10^{-4} \times 333 = 0{\cdot}0284$ கிராம்/லிட்டர்.

**நீரின் பிரிகை அளவு** (Dissociation of Water)

நீர் அயனிகளாகப் பிரிவதைப் பற்றிச் சென்ற அத்தியாயத்தில் கண்டோம். இப்பொழுது மேலும் விரிவாகப் பார்ப்போம். நீரை 42 முறை காய்ச்சி வடித்து, அதன் நியம மின் கடத்து திறனை கோல்ராஷ் என்னும் விஞ்ஞானி அளந்தறிந்தார் என முன் அத்தியாயத்தில் கண்டோம். ஆகையால், நீரின் மின் கடத்து திறனுக்குக் காரணம் அதிலுள்ள அயனிகள்தாம் எனத் தெரிகிறது. இந்நிலையைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு காட்டுகிறது:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

நிறைதாக்க விதியைப் பயன்படுத்தினால்,

$$\frac{[H^+]\cdot[OH']}{[H_2O]} = \text{மாறிலி அல்லது } [H^+]\,[OH^-] = K\cdot H_2O$$

மிகக் குறைந்த அளவில் பிரிகை புரிந்திருப்பதால், பிரிகை புரியாத நீரின் அடர்வை, மாறாத அளவாக எடுத்துக்கொள்ளலாம்; அதாவது, $[H_2O] =$ மாறிலி. ஆகையால், $[H^+]\,[OH']$

$= Kw$ (திட்டமான வெப்ப நிலையில்) Kw என்பது நீரின் அயனிப் பெருக்க மாறிலியாகும்.

ஒரு நீர் மூலக்கூறு பிரிகை புரியும்போது ஒரு ஹைட்ரஜன் அயனியையும் ஒரு ஹைட்ராக்சில் அயனியையும் கொடுப்பதால், சுத்தமான நீரில் அவ்விரண்டு அயனிகளின் அடர்வுகள் சமமாக இருக்க வேண்டும். சோதனையில் கண்டறிந்த மதிப்பு $[H^+] = [OH'] = 1 \times 10^{-7}$ கிராம் அயனி/லிட்டர் ஆகும். ஆகையால், 25°C வெப்ப நிலையில் $Kw = 1 \times 10^{-14}$.

ஒரு கரைசலில் ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வு $10^{-7}$ கிராம் அயனி/லிட்டர் அளவுக்கு மேலிருந்தால் அது அமிலமென்றும், ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வு இதற்குக் கீழிருந்தால் அதைக் காரமென்றும் சொல்கிறோம். நடுநிலையில்தான் இரண்டு அயனிகளின் அடர்வும் சமமாயிருக்கின்றன.

அமிலத்தை அல்லது காரத்தை நீரில் கரைத்து, அதன் ஹைட்ரஜன் அயனி அல்லது ஹைட்ராக்சைடு அயனியின் அடர்வை எவ்வளவுதான் மாற்றினாலும், திட்டமான வெப்ப நிலையில் நீரின் அயனிப் பெருக்கத்தின் மதிப்பு மாறாது என்பதை நினைவிலிருத்த வேண்டும்.

உதாரணமாக, N ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தின் ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வு 1 கிராம் அயனி/லிட்டர். N சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு காரக் கரைசலில் ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வு $= 10^{-14}$ கிராம் அயனி/லிட்டர் ஆகும். ஆகவே, எல்லா நீர்க்கரைசல்களிலும், நீரின் அயனிப் பெருக்கம் $Kw = 10^{-14}$ ஆக இருப்பதால், அக் கரைசலில் $[H^+]$ அல்லது $[OH\ ]$ இவைகளில் ஒன்று தெரிந்திருந்தால் மற்றதைக் கணக்கிடலாம்.

மின் கடத்துதிறனை அளந்து $[H']$ அல்லது $[OH']$ - ன் அடர்வைக் கணக்கிடும் முறையைச் சென்ற அத்தியாயத்தில் கண்டோம். இம் மதிப்புகளைப் பயன்படுத்தி நீரின் அயனிப் பெருக்கத்தைக் கணக்கிடலாம்.

**நீரால் பகுப்பு (Hydrolysis)**

நீரில் மூலக்கூறுகள் ஹைட்ரஜன் அயனிகளாகவும் ஹைட்ராக்சில் அயனிகளாகவும் பிரிந்து நிற்பது, கரைசலிலுள்ள உப்பின் அயனிகளோடு சேரும் சாத்தியக்கூறுகள் இருப்பதால்

அதிக முக்கியத்துவம் பெறுகின்றன. சோடியம் கார்பனேட்டு அல்லது போரேட்டு போன்ற உப்பை நீரில் கரைத்தால், அக் கரைசல் நடுநிலையிலில்லாமல் காரத்துவமுள்ளதாக இருக்கிறது. அதாவது, ஹைட்ராக்சில் அயனியின் அடர்வு சுத்த நீரிலுள்ளதைப்போல் $10^{-7}$ கிராம் அயனிகள் / லிட்டரைவிட அதிகமாயிருக்கிறது. இவ்விதமாக யூரியா, ஹைட்ரோ குளோரைடு போன்ற வீரியமற்ற காரமான யூரியாவும், வீரியமுள்ள அமிலமான ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலமும் சேர்ந்த உப்புகளைக் கொண்ட கரைசல்கள் அமிலத்துவமுள்ளனவாகச் செயல்படுகின்றன. நீரிலுள்ள ஹைட்ராக்சைடு அயனிகளுடன் காரத்தின் எதிர் அயனி சேருவதால், நீரில் ஹைட்ரஜன் அயனிகள் மிகுந்து காணப்படுகின்றன.

### வீரியமுள்ள அமிலங்களும் காரங்களும் சேர்ந்த உப்புகள்

சோடியம் குளோரைடு, சல்பேட்டு போன்ற உப்புக் கரைசல்களில் நீரால் பகுப்பு ஏற்படுவதில்லை. அக் கரைசல்கள் நடுநிலையில்தான் உள்ளன. சோடியம் குளோரைடு கரைசலில் சோடியம் குளோரைடு, ஹைட்ரஜன், ஹைட்ராக்சில் முதலிய அயனிகள் இருப்பினும், சோடியம் ஹைட்ராக்சைடும் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலமும் முற்றிலும் பிரிகை புரியும் மின்பொருள்களாதலால், சோடிய அயனிகளும் ஹைட்ராக்சில் அயனிகளுமோ அல்லது ஹைட்ரஜன் அயனிகளும் குளோரைடு அயனிகளுமோ ஒன்றுசேரும் முயற்சிகளில் ஈடுபடுவதில்லை. ஹைட்ரஜன் மற்றும் ஹைட்ராக்சில் அயனிகளின் அடர்வுகள் மாறாமல் சுத்த நீரிலுள்ளவைகளுக்குச் சமமாகின்றன.

### வீரியமற்ற அமிலமும் வீரியமுள்ள காரமும் சேர்ந்த உப்பு

உதாரணம் : சோடியம் அசிட்டேட்டு. இவ்வுப்பின் நீர்க் கரைசலிலிருக்கும் வேதிச் சமநிலைகளாவன :

$$NaOAC \longrightarrow Na^+ + OAC^-$$
$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$$
$$\uparrow \qquad \downarrow\uparrow$$

NaOH HOAC

(எளிதில் மின் பகுபொருள்) (எளிதில் மின் பகாப்பொருள்)

வீரியமற்ற அமிலமான அசிட்டிக் அமில மூலக்கூறுகள் உண்டாவதால் கரைசலிலுள்ள சில ஹைட்ரஜன் அயனிகள் நீக்கப்படுகின்றன. அதே சமயத்தில் ஹைட்ராக்சில் அயனிகள் நீக்கப்படுவதில்லையாதலால் கரைசல் காரகுணமுடையதாகிறது. இவ் வினையை நேர் அயனி நீரால் பகுப்பு (Anion hydrolysis) எனச் சொல்லலாம்.

$$OAC^- + H_2O \rightleftharpoons HOAC + OH^-$$

இவ் வினையில் சோடியம் அயனி குறிப்பிடத்தக்க மாற்றம் ஒன்றும் செய்வதில்லை.

**வீரியமுள்ள அமிலமும் வீரியமற்ற காரமும் சேர்ந்த உப்பு**

அமோனியம் குளோரைடு கரைசலிலுள்ள வேதிச் சமநிலைகளாவன :

$$NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

$$\begin{array}{lcc} H_2O \rightleftharpoons & OH^- & + \quad H^+ \\ & \downarrow\uparrow & \uparrow \\ & NH_4OH & + \quad HCl. \end{array}$$

(எளிதில் மின் பகாப்பொருள்) (எளிதில் மின் பகுபொருள்)

இங்கு ஹைட்ராக்சில் அயனிகளை விலக்குவதனால், ஹைட்ரஜன் அயனிகள் மிகுந்து, கரைசல் அமிலத்துவமுள்ளதாகச் செயல்படுகிறது. இதை எதிர் அயனி நீரால் பகுப்பு (Cation hydrolysis) எனச் சொல்லலாம்.

அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடு, அமோனியா மூலக்கூறு, மற்றும் நீர் மூலக்கூறு இவைகளைக் கொடுப்பதால்,

$$(NH_4OH \rightleftharpoons NH_3 + H_2O)$$

இச் சமநிலையைக் கீழ்க்கண்டவாறு சித்திரிக்கலாம் :

$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$$

ஆகவே, இவ்வினையில் நிகழும் நீரால் பகுப்பு ஒரு பகுதி அமோனியம் அயனியின் பிரிகையால் ஏற்படுகிறது.

**வீரியமற்ற அமிலமும் காரமும் சேர்ந்த உப்பு**

நேர் அயனி, எதிர் அயனி ஆகிய இரண்டும் நீரால் பகுப்படைந்து, கரைசலின் பண்பு அமிலத்துவமாக அல்லது காரத்துவமாக அல்லது நடுநிலையாக இருக்கும். எந்த அளவு இருநீரால் பகுப்பு நிகழ்கிறதோ அந்த அளவுவரை கரைசலின் பண்பு மாறி நிற்கும்.

அமோனியம் அசிட்டேட்டுக் கரைசல் கீழ்க்கண்ட இரு வேதிச் சமநிலைகளின் காரணமாக ஏறத்தாழ சமநிலையிலிருக்கும்.

$$OAC^{-} + H_2O \rightleftharpoons HOAC + OH^{-}$$

$$NH_4^{+} + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H^{+} + H_2O$$

ஆனால், அமோனியம் கார்பனேட்டுக் கரைசல் காரகுணமுடையதாக இருக்கும்.

**அமில உப்பின் நீரால் பகுப்பு**

அமில உப்பினுடைய கரைசலில், ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வு, உப்பின் நீரால் பகுப்பையும், ஹைட்ரஜனை உள்ளடக்கிய அயனியின் பிரிகை அளவையும் பொறுத்திருக்கும்.

சோடியம் பைகார்பனேட்டில் நேர் அயனி நீரால் பகுப்பு நிகழ்வதால் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கும்:

$$HCO_3' + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH'$$

இதோடுகூட நேர் அயனியான $HCO'_3$ பிரிகை புரிவதால், $HCO'_3 \rightleftharpoons H^{+} + CO_3^{--}$ என்ற சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

**$HCO'_3$** அயனி அமிலமாகச் செயல்படும்பொழுது அதன் பிரிகை மாறிலி $K = 6 \times 10''$. ஆதலால், அது மிகச் சொற்பமாகப் பிரிகை புரிவது தெரிகிறது. ஆகையால், $HCO_3'$ அயனியின் நீரால் பகுப்பு வினை மேலோங்கிக் கரைசல் காரமுள்ளதாகச் செயல்படுகிறது.

சோடியம் பைசல்ஃபைட்டில் பின்வரும் சமன்பாடுகள் கிடைக்கின்றன:

$$HSO'_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3 + OH'$$

$$HSO'_3 \rightleftharpoons SO'_3{}^{--} + H^+$$

$HSO_3'$ அயனி அமிலமாகச் செயல்படும்பொழுது அதன் பிரிகை மாறிலி $K = 1 \times 10^{-7}$ ஆதலால், அது நீரால் பகுப்பு அடைவதைவிட அதிகமாகப் பிரிகை புரிகிறது. இதன் காரணமாக சோடியம் பைசல்ஃபைட் கரைசல் அமிலத்துவமுள்ளதாகச் செயல்படுகிறது.

**நீரால் பகுப்பு மாறிலி (Hydrolytic Constant)**

BA என்னும் உப்பினுடைய நீரால் பகுப்பைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டில் காட்டலாம் :

$BA + H_2O \rightleftharpoons BOH + HA$ ஆகையால்,

$$K = \frac{[BOH][HA]}{[BA][H_2O]}$$

எந்தக் கரைசலிலும், நீர் மிக அதிகமாக உள்ளதால், அதன் அடர்வு மாறாமலிருப்பதாகக் கொள்ளலாம்.

$$K_h = \frac{[BOH][HA]}{[BA]}$$

இங்கு $K_h$ என்பது BA என்னும் உப்பினுடைய நீரால் பகுப்பு மாறிலி எனப்படும். பொதுவாகக் கூறினால்,

$$K_h = \frac{[\text{அமிலம்}]\ [\text{காரம்}]}{[\text{நீரால் பகுப்படையாத உப்பு}]}$$

**(a) வீரியமற்ற அமிலமும் வீரியமுள்ள காரமும் சேர்ந்த உப்பு : நேர் அயனியின் நீரால் பகுப்பு**

இவ் வினைக்குப் பொதுவான வேதிச் சமன்பாடாவது:

$B^+ + A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + B^+ + OH^-$ அல்லது

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

நீரால் பகுப்பு மாறிலி $K^h = \frac{[HA]\ [OH']}{[A']}$

நீரில் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடுகள் நிலவுகின்றன :

$$[H^{\cdot}]\ [OH'] = K_w\ ;\ \frac{[H^{\cdot}]\ [A']}{[HA]} = K_a$$

$K_a$ என்பது வீரியமற்ற அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலியாகும். இங்கு,

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH']} \text{ ஆகையால்,}$$

$$K_a = \frac{K_w}{[OH']} \cdot \frac{[A^-]}{[HA]}\ ;\ \text{மற்றும் } \frac{1}{K_h} = \frac{[A']}{[HA][OH']};$$

$$\text{ஆகையால், } K_a = \frac{K_w}{K_h} \text{ அல்லது } K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

**(b) வீரியமுள்ள அமிலமும் வீரியமற்ற காரமும் சேர்ந்த உப்பு; எதிர் அயனி நீராற் பகுப்பு**

இங்குச் செயல்படும் சமநிலைகளாவன :

$$B^+ + H_2O \rightleftharpoons H^+ + BOH$$

$$\frac{[H^+]\ [BOH]}{[B^+]} = K_h\ ;\ [H^+]\ [OH^-] = K_w\ ;\ \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} = K_b;$$

$$\text{மற்றும் } [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} \text{ ஆகையால், } K_b = \frac{K_w}{[H^+]} \cdot \frac{[B^+]}{[BOH]};$$

மற்றும்

$$\frac{1}{K_h} = \frac{[B^+]}{[H^+]\ [BOH]} \text{ ஆகையால், } K_b = \frac{K_w}{K_h} \text{ அல்லது } K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

**(c) வீரியமற்ற அமிலமும் வீரியமற்ற காரமும் சேர்ந்த உப்பு**

நேர் அயனி, எதிர் அயனி ஆகிய இரண்டு அயனிகளும் நீராற் பகுப்பை அடைகின்றன.

இந்தக் கரைசலிலுள்ள சமநிலைகளாவன :

$$B^+ + A^- + H_2O \rightleftharpoons BOH + HA$$

$$K_h = \frac{[BOH]\,[HA]}{[B^+][A^-]} \;;\; K_w = [H^+]\,[OH^-]$$

$$K_a = \frac{[H^+]\,[A']}{[HA]} \;;\; K_b = \frac{[OH^-]\,[B^+]}{[BOH]}$$

அல்லது $[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A']}$ ; மற்றும் $[OH'] = \frac{K_b\,[BOH]}{[B^+]}$ ;

ஆகையால், $K_w = \frac{K_a\,[HA]}{[A']} \cdot \frac{K_b\,[BOH]}{[B^+]}$ ; மற்றும் $K_h$

$$= \frac{[HA]\,[BOH]}{[A^-]\,[B^+]}$$

ஆகையால், $K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$

**நீரால் பகுப்பின் வீதம் (Degree of Hydrolysis)**

நீரால் பகுப்பையடையும் உப்பினுடைய பின்னத்தின் அளவை நீரால் பகுப்பின் வீதம் என்று சொல்லலாம்.

**(a) வீரியமற்ற அமிலமும் வீரியமுள்ள காரமும் சேர்ந்த உப்பு.**

ஒரு மோல் BA என்னும் உப்பை V லிட்டரில் கரைக்க, h என்பது நீரால் பகுப்பின் வீதமானால், சமநிலையிலுள்ள பொருள்களின் அடர்வுகளாவன:

$$\begin{array}{ccccccc} A' & + & H_2O & \rightleftharpoons & HA & + & OH' \\ \frac{1-h}{V} & & & & \frac{h}{V} & & \frac{h}{V} \end{array}$$

ஆகையால், $\frac{[HA]\,[OH']}{[A']} = K_h = \frac{h/V \times h/V}{\frac{1-h}{V}} = \frac{h^2}{V(1-h)}$

இச் சமன்பாடு, h-க்கும் $K_h$-க்கும் உள்ள தொடர்பைக் காட்டுகிறது. கரைசலின் பருமனை Vஐப் பொறுத்து

அதாவது, உப்பினுடைய அடர்வைப் பொறுத்து, h-ன் மதிப்பு மாறும். h-ன் மதிப்பு மிகச் சிறிதானால், $K_h = \frac{h^2}{V}$ ;

மற்றும், $K_h = \frac{K_w}{K_a}$ ஆகையால், $\frac{K_w}{K_a} = \frac{h^2}{V}$ ;

மற்றும், $h = \sqrt{\frac{K_w V}{K_a}}$ ஆகும்.

**மாதிரிக் கணக்கு:** N/100 சோடியம் அசிட்டேட் கரைசலில் h-ன் மதிப்பைக் கணக்கிடுக.

$K_w = 1 \times 10^{-14}$; $K_a = 1{\cdot}8 \times 10^{-5}$; $V = 100$

ஆகையால், $h = \sqrt{\frac{10^{-14} \times 100}{1{\cdot}8 \times 10^{-5}}} = 2{\cdot}54 \times 10^{-4}$

அல்லது $0{\cdot}0254$ %.

கரைசலின் அடர்வு N/10 ஆனால்,

$$h = \sqrt{\frac{10^{-14} \times 10}{1{\cdot}8 \times 10^{-5}}} = 0{\cdot}745 \times 10^{-4} = 0{\cdot}00745\%$$

கரைசலின் ஹைட்ரஜன் அயனியினடர்வைக் கீழ்க்கண்ட வகையில் கணக்கிடலாம்:

வீரியமற்ற அமிலமும் வீரியமுள்ள காரமும் சேர்ந்த உப்பினுடைய ஹைட்ராக்சில் அயனியின் அடர்வு $= \frac{h}{V}$. ஆகையால்,

$[H^+] = \frac{K_w V}{h}$ ; மற்றும், $h = \sqrt{\frac{K_w V}{K_a}}$ ; ஆகையால்,

$$[H^+] = K_w \cdot V \sqrt{\frac{K_a}{K_w \cdot V}} = \sqrt{K_w \cdot K_a \cdot V}$$

N/100 சோடியம் அசிட்டேட்டுக் கரைசலின் ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வு $= [H^+] = \sqrt{10^{-14} \times 1{\cdot}8 \times 10^{-5} \times 100}$ $= 4{\cdot}2 \times 10^{-8}$ கிராம் அயனி/லிட்டர்.

(b) வீரியமுள்ள அமிலமும் வீரியமற்ற காரமும் சேர்ந்த உப்பு

$$B^+ + H_2O \rightleftharpoons BOH + H^+$$

ஒரு மோல் BA என்னும் உப்பு Vலிட்டர் கரைசலிலிருந்தால், h என்பது நீரால் பகுப்பின் வீதமானால், கரைசலில் சமநிலையி லுள்ள பொருள்களின் அடர்வுகளாவன:

$$\underset{\frac{1-h}{V}}{B^+} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\frac{h}{V}}{BOH} + \underset{\frac{h}{V}}{H^+}$$

$$\text{ஆகையால் } K_h = \frac{[BOH]\,[H^+]}{[B^+]} = \frac{h/V \times h/V}{\frac{1-h}{V}} = \frac{h^2}{(1-h)V}$$

இங்கு h-ன் மதிப்பு உப்பினுடைய அடர்வை, அதாவது V.-ன் மதிப்பைப் பொறுத்திருக்கிறது.

$$h \text{ இன் மதிப்புக் குறைவானால் } K_h = \frac{h^2}{V}$$

$$\text{இங்கு } K_h = \frac{K_w}{K_b} \text{ ஆகையால்,}$$

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{h^2}{V} \text{ அல்லது } h = \sqrt{\frac{K_w.V}{K_b}}$$

கரைசலின் ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வைக் கணக் கிடலாம்.

$$[H^+] = \frac{h}{V} = \frac{1}{V}\cdot\sqrt{\frac{K_w.V}{K_a}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a\cdot V}}$$

**மாதிரிக் கணக்கு:** அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடின் பிரிகை மாறிலி $= 2{\cdot}3 \times 10^{-5}$. N/10 அமோனியம் குளோரைடின் நீரால் பகுப்பு வீதத்தையும் கரைசலின் $[H^+]$ஐயும் கணக்கிடுக.

$$\text{முன்பு பார்த்தபடி, } h = \sqrt{\frac{K_w\,h}{K_b}}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b\cdot V}}$$

இங்கு $K_w = 1 \times 10^{-14}$ ; $K_b = 2{\cdot}3 \times 10^{-5}$ ; $V = 10$

ஆகையால், $h = \sqrt{\dfrac{10^{-14} \times 10}{2{\cdot}3 \times 10^{-5}}} = 6{\cdot}6 \times 10^{-5}$

அல்லது $0{\cdot}0066\ \%$

$[H^+] = \sqrt{\dfrac{10^{-14}}{2{\cdot}3 \times 10^{-5} \times 10}} = 6{\cdot}6 \times 10^{-6}$ கிராம் அயனி/லிட்டர்.

**(c) வீரியமற்ற அமிலமும் காரமும் சேர்ந்த உப்பு**

$$B^+ + A^- + H_2O \rightleftharpoons BOH + HA$$

கரைசலிலுள்ள சமநிலைப் பொருள்களின் அடர்வுகளாவன :

$$[B^+] = \frac{1-h}{V},\ [A'] = \frac{1-h}{V},\ [BOH] = \frac{h}{V},\ [HA] = \frac{h}{V};$$

மற்றும், $K_b = \dfrac{[BOH]\,[HA]}{[A']\,[B^{\cdot}]} = \dfrac{h/V \times h/V}{\dfrac{1-h}{V}} = \dfrac{h^2}{(1-h)^2}$

இங்கு $K_h$-க்கும் h-க்குமுள்ள தொடர்பைக் கொடுக்கும் சமன்பாட்டில் V என்னும் அளவு இல்லையாதலால், இவ்வகை உப்புகளுக்கு h-ன் மதிப்பு உப்பின் அடர்வைப் பொறுத்திருக்க வில்லை. கரைசலின் ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வைக் கீழ்க் கண்டவாறு கணக்கிடலாம்:

$$K_w = [H^{\cdot}]\,[OH'] \ ; \ K_a = \frac{[H^{\cdot}]\,[A']}{[HA]} \ ;$$

$$K_b = \frac{[B']\,[OH']}{[BOH]}$$

ஆகையால், $[H^{\cdot}] = \dfrac{K_w}{OH}$; மற்றும், $[H^{\cdot}] = \dfrac{K_a\,[HA]}{[A']}$ ;

$$[OH'] = \frac{K_b\,[BOH]}{[B^{\cdot}]}$$

இங்கு $[B^+] = [A^-]$; மற்றும், [HA] [BOH]

ஆகையால், $[H^+]^2 = \frac{K_w \cdot [B^+]}{K_b \cdot [BOH]}, \frac{K_a [HA]}{[A']} = \frac{K_w \cdot K_a}{K_b}$

**நீரால் பகுப்பு விதத்தை அளந்தறியும் முறைகள்** (Determination of Degree of Hydrolysis)

(1) **மின் கடத்து திறன் முறை:** *வீரியமற்ற காரமான அனிலீனையும் வீரியமுள்ள அமிலமான ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தையும் சேர்த்து அனிலீன் ஹைட்ரோகுளோரைடு உப்பின் நீரால் பகுப்பின் விதத்தைக் கணக்கிடுவோம். இவ்வுப்பின் கரைசலில் கீழ்க்காணும் சமநிலைகளுள்ளன :*

$$C_6H_5NH_2 + HCl \longrightarrow C_6H_5NH_3Cl$$

$$C_6H_5NH_3Cl + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3OH + H^{\cdot} + Cl'$$

அல்லது $C_6H_5NH_3^+ + Cl^- + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3OH + H^+ + Cl^-$

ஆகையால், $K_h = \frac{[C_6H_5NH_3OH]\ [H^+]}{C_6H_5NH_3}$

*ஒரு மோல் உப்பு, V லிட்டரில் கரைந்திருந்தால், h என்பது நீரால் பகுப்பின் விதமாகும். கரைசலின் சமான எடையளவு மின் கடத்து திறன் $\lambda$ ஆகும். கரைசலின் மின் கடத்து திறன் ஹைட்ரஜன் அயனி, குளோரின் அயனி, மற்றும் நீரால் பகுப்படையாத உப்பு இவைகளினுல் உண்டானதாகும். ஆகையால்,* $\lambda = \lambda_V (1-h) + h\ \lambda HCl$.

*இங்கு* $\lambda$**HCl** *என்பது ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தின் சமான எடை அளவு மின் கடத்து திறனுகும்.* $\lambda_V$ *என்பது நீரால் பகுப்படையாத உப்பினுடைய சமான எடை அளவு மின் கடத்து திறனுகும். உப்புடன் அதிக அளவில் அனிலீனைக் கலந்து, நீரால் பகுப்படையாமல் தடுத்து* $\lambda$V-*யாகிய மின் கடத்து திறனை அளந்தறியலாம்.*

இப்பொழுது, $K_h = \frac{[\text{அனிலீன்}]\ [\text{அமிலம்}]}{[\text{நீரால் பகுப்படையாத உப்பு}]}$

$\lambda$-*வைச் சோதனை முறையில் அளக்கலாம்.*

$\lambda_V$ஐச் சோதனை முறையில் அளக்கலாம்.

$\lambda$ HClஐ வாய்பாட்டிலிருந்து கணக்கிடலாம்.

ஆகையால், $\lambda = (1-h)\lambda_V + h(\lambda HCl)$

$$= \lambda_V - h\lambda_V + h\lambda HCl$$

$$= \lambda_V + h(\lambda HCl - \lambda_V)$$

அல்லது, $\dfrac{\lambda - \lambda_V}{\lambda HCl - \lambda_V} = h.$

**மாதிரிக் கணக்கு 1:** ஒரு மோல் அனிலீன் ஹைட்ரோ குளோரைடு 1,024 லிட்டர் கரைசலிலிருந்தால், 25°C வெப்ப நிலையில் $\lambda = 144$ மோக்கள். $\lambda_V = 103{\cdot}3$ மோக்கள். $\lambda HCl = 383$ மோக்கள். உப்பினுடைய நீரால் பகுப்பின் வீதத்தைக் கணக்கிடுக.

$$h = \frac{144-103{\cdot}3}{383-103{\cdot}3} = \frac{40{\cdot}7}{279{\cdot}7} = 0{\cdot}14 \text{ அல்லது } 14\%$$

**மாதிரிக் கணக்கு 2:** ஹைட்ரஜன் அயனி அல்லது ஹைட்ராக்சைடு அயனியின் அடர்வை அளந்தறிந்து நீரால் பகுப்பின் வீதத்தைக் கணக்கிடுதல்.

வீரியமற்ற அமிலமும் வீரியமுள்ள காரமும் சேர்ந்த உப்பினுடைய கரைசலில்,

$$[OH'] = \frac{h}{V} \text{ அல்லது } h = \frac{[OH']}{C} \cdot \text{ இங்கு } \frac{1}{V} = C.$$

வீரியமற்ற காரமும் வீரியமுள்ள அமிலமும் சேர்ந்த உப்பினுடைய கரைசலில்,

$$[H^{\cdot}] = \frac{h}{V} \text{ அல்லது } h = \frac{[H^+]}{C}$$

ஆகையால், $[H^+]$ அல்லது $[OH^-]$ இவைகளின் மதிப்பைச் சோதனைமூலம் அளந்தறிந்தால், h-ன் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

சர்க்கரையின் மாற்ற வேகத்தை அளந்தாவது அல்லது மீத்தைல் அசிட்டேட்டின் நீரால் பகுப்பின் வீதத்தை அளந்தாவது ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வைக் கணக்கிடலாம். ஒரு பகுதி நீரால் பகுப்படைந்த உப்பின் கரைசலிலுள்ள அமிலத்தின் அடர்வுக்கும், முழுதும் நீரால் பகுப்படைந்த உப்பின் கரைசலிலுள்ள அமிலத்தின் அடர்வுக்குமுள்ள விகிதமே h-ன் மதிப்பாகும். இதில் முதல் அளவை யூரியா ஹைட்ரோகுளோரைடு உப்பைக் கொண்டு முதலில் சொன்ன இருவினைகளில் ஏதாவதொரு வினையின் வேக மாறிலியை $[k_1]$ அளக்க வேண்டும். பிறகு சுத்தமான அமிலத்தைக் கொண்டு வினையின் வேக மாறிலியை $[k_2]$ அளக்க வேண்டும். இப்பொழுது $h = \frac{k_1}{k_2}$ ஆகும்.

(2) **பங்கீடு அல்லது பிரிவினை முறை** (Partition Method) : அனிலீன் ஹைட்ரோகுளோரைடு கரைசலிலுள்ள சமன்பாடாவது : $C_6H_5 \cdot NH_3^+ \rightleftharpoons C_6H_5NH_2 + H^+$.

தெரிந்த எடையுள்ள அனிலீன் ஹைட்ரோ குளோரைடு உப்பை, தெரிந்த பருமனுள்ள நீரில் கரைத்து, தெரிந்த பருமனுள்ள பென்ஸீனைக் கலக்கவும். கரைசலில் உப்பு நீரால் பகுப்படைந்ததால் ஏற்பட்ட அனிலீனில் ஒரு பகுதி பென்ஸீனில் கரையும். அனிலீன் நீரிலும் பென்ஸீனிலும் பிரிந்திருக்கும் விகிதமான பங்கீட்டுக் குணகத்தை முதலில் தனிச் சோதனையில் அளந்தறிய வேண்டும். பென்ஸீனிலுள்ள அனிலீனின் அடர்வைக் கண்டுபிடித்து, பங்கீட்டுக் குணகத்தின் மதிப்பிலிருந்து நீரிலுள்ள அனிலீனின் அடர்வைக் கணக்கிடலாம்.

வினையிலுண்டான ஹைட்ரஜன் அயனிகளின் அடர்வும், நீர், மற்றும் பென்ஸீன் ஆகிய இரு கரைப்பான்களிலும் பிரிந்து நிற்கும் அனிலீனின் அடர்வும் கிராம் சமான எடையில் சமமாகும். ஹைட்ரஜன் அயனிகள் முழுவதும் நீரில்தான் தங்கியிருக்கும். முதலில் எடுத்துக்கொண்ட உப்பின் அடர்விலிருந்து, மொத்த அனிலீனின் அடர்வைக் கழித்தால், நீரால் பகுப்பு அடையாத உப்பின் அடர்வு கிடைக்கும். ஆகையால், சமநிலையடைந்தவுடன் நீரிலுள்ள அனிலீன், ஹைட்ரஜன அயனி, மற்றும் நீரால் பகுப்பாகாத உப்பு இவைகளின் அடர்வுகள் தெரியுமாகையால்,

$$K_h = \frac{[C_6H_5NH_2][H^+]}{[C_6H_5NH_3^+]}$$

$K_h$-ன் மதிப்பிலிருந்து h-ன் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

$$K_h = \frac{h^2}{(1-h)V}$$

**கணக்கிடுதல் :** D என்பது நீரிலும் பென்ஸீனிலும், அனிலீன் பிரிந்து நிற்கும் பிரிவினைக் குணகமாகும்.

பென்ஸீனில் கரைந்து நிற்கும் அனிலீனின் அடர்வு $= C_2$

நீரில் கரைந்து நிற்கும் அனிலீனின் அடர்வு $= C_1$

முதலில் எடுத்துக்கொண்ட உப்பின் அடர்வு $= C_3$

நீரால் பகுப்பாகாத உப்பின் அடர்வு $= C_3 - (C_1 + C_2)$

நீரிலுள்ள அமிலத்தின் அடர்வு $= C_1 + C_2$.

$$K_h = \frac{C_1 (C_1 + C_2)}{C_3 - (C_1 + C_2)}$$

(3) **மின் உந்து விசை முறை** (E. M. F. Method) : இம் முறையை மின் உந்து விசை அத்தியாயத்தில் காணலாம்.

**மாதிரிக் கணக்கு 1 :** 25°C வெப்ப நிலையில் ஒரு மோல் அனிலீன் ஹைட்ரோகுளோரைடை 99·2 லிட்டரில் கொண்ட கரைசலின் கிராம் சமான எடையளவு மின் கடத்துதிறனின் அளவு = 118·6 மோக்கள். அதிக அளவு அனிலீனைக் கலந்து அளந்ததில் $\lambda_V$-யின் மதிப்பு = 103·6 மோக்கள். ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தின் $\lambda HCl$ = 411 மோக்கள். அனிலீன் ஹைட்ரோகுளோரைடின் h, மற்றும் $K_h$ ஆகியவைகளைக் கணக்கிடுக.

$$h = \frac{118{\cdot}6 - 103{\cdot}6}{411 - 10{\cdot}36} = \frac{15}{30{\cdot}7} = 0{\cdot}0488 \text{ அல்லது } 4{\cdot}88\%$$

$$K_h = \frac{h^2}{V} = \frac{(0{\cdot}0488)^2}{99{\cdot}2} = 2{\cdot}4 \times 10^{-5}$$

**மாதிரிக் கணக்கு 2 :** 25°C வெப்ப நிலையில் N/10 பொட்டாசியம் சயனைடு உப்பு 0·91% நீரால் பகுப்பு அடைகிறது. HCN-க்குப் பிரிகை மாறிலி = $1{\cdot}32 \times 10^{-9}$ ஆனால், $K_w$-வின் மதிப்பைக் கணக்கிடுக.

h = 0·91% அல்லது 0·0091; V = 10.

$$\text{ஆகையால், } K_h = \frac{(0{\cdot}0091)^2}{10} = 8{\cdot}28 \times 10^{-6}$$

$$\text{ஆனால், } K_h = \frac{K_w}{K_a} \text{ அல்லது}$$

$$K_w = 8{\cdot}28 \times 10^{-6} \times 1{\cdot}32 \times 10^{-9} = 1{\cdot}1 \times 10^{-14}.$$

## ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வு—நிறங்காட்டிகள்
## (Hydrogen Ion Concentration Indicators)

சுத்த நீரிலும், மற்றும் நீர்க் கரைசல்களிலும் $K_w = [H^{\cdot}]\ [OH'] = 1 \times 10^{-14}$ எனக் கண்டோம். சுத்த நீரில் $[H^{\cdot}] = [OH']$, அதாவது, சுத்த நீர் நடுநிலையிலிருக்கும் அமிலத்தில் $[H^{\cdot}]$ அதிகமாகவும் காரத்தில் $[OH']$ அதிகமாகவும் இருக்கும்.

நடுநிலைக் கரைசல் $[H^{\cdot}] = [OH'] = 10^{-7}$

அமிலக் கரைசல் $[H^+] > [OH^-]$

அல்லது $[H^+] > 10^{-7}$ மற்றும், $[OH^-] < 10^{-7}$

காரக் கரைசல் $[OH^-] > [H^+]$

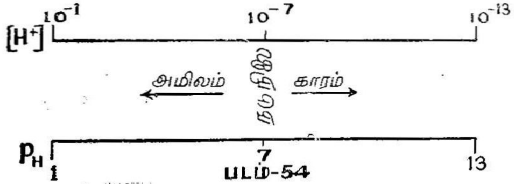
அல்லது $[OH^-] > 10^{-7}$ மற்றும்; $[H^+] < 10^{-7}$

ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வு N/10 அமிலத்தில் $10^{-1}$ ஆகவும் N/10 காரத்தில் $10^{-13}$ ஆகவும் உள்ளது. இவ்விதம் அகண்ட அளவிலுள்ள மதிப்புகளை கிராம் சமான எடையில் காட்டுவது நடைமுறையில் கடினமாயிருப்பதால், ஓர் எளிய முறையைக் கையாள்வது அவசியமாகிறது. அப்படிப்பட்ட ஒரு முறையை சாரன்சன் (Sorenson) என்னும் விஞ்ஞானி வெளியிட்டார்.

இம்முறைப்படி கரைசலில், ஹைட்ரஜன் அயனியின் கிராம் அயனி/லிட்டர் அளவிலுள்ள அடர்வினுடைய 10-ஐ அடிப்படை யாகக் கொண்ட மடக்கையின் (Logarithm) எதிர்மறை எண் $P_H$ என்று குறிக்கப்படும்.

$$\text{ஆகையால் } P_H = -\log_{10}[H^+] \text{ அல்லது } \log_{10}\frac{1}{[H^+]}$$

இம்முறைப்படி நடுநிலையிலுள்ள கரைசல்களுக்கு $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ அல்லது $P_H = 7$. அமிலக் கரைசல்களுக்கு $[H^+] > 10^{-7}$ ஆகையால், $P_H$-ன் மதிப்பு ஏழைவிடக் குறைவு. காரக் கரைசல்களுக்கு $[H^\cdot] < 10^{-7}$, அதாவது, $P_H$-ன் மதிப்பு ஏழைவிட அதிகம் (படம் 54).




படம்-54

**அமிலம்-காரம், தரம்பார்க்கும் வினைகளில் $P_H$-ன் மாற்றங்கள் : நிறங்காட்டிகளைத் தேர்ந்தெடுத்தல்** (Choice of Indicators)

தரம்பார்க்கும் வினையில் காரக் கரைசலைச் சிறிது சிறிதாக அமிலக் கரைசலுடன் கலக்கும்போது, கரைசலின் $P_H$ மதிப்பும் கொஞ்சம் கொஞ்சமாக மாறிக்கொண்டேவந்து வினைமுடிவில் திடீரென அதிகமாக மாறுவதால், இதை நிறங்காட்டிகளைக் கொண்டு கண்டுபிடிக்கலாம். $P_H$-ன் மதிப்பு மாறுவது அமிலம், மற்றும் காரம் இவைகளின் தன்மைகளைப் பொறுத்திருக்கும்.

(a) **வீரியமுள்ள காரத்தைக் கொண்டு வீரியமுள்ள அமிலத் தைத் தரம் பார்த்தல்:** உதாரணமாக, N/10 சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுக்கு எதிராக N/10 ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம். 25 க.செ.மீ. அமிலத்தைக் கண்ணுடிக் குவளை யிலும், காரத்தை பியூரட்டிலும் எடுத்துக்கொள்வோம். தரம் பார்க்கும் வினைத் தொடக்கத்திற்கு முன் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தின் அடர்வு $10^{-1}$ கிராம் அயனி / லிட்டர். அதாவது, $P_H$-ன் மதிப்பு 1·5 க.செ.மீ. காரக் கரைசலைச்

சேர்த்தவுடன் குவளையில் 20 க.செ.மீ. சமானமுள்ள அமிலம் 30 க.செ.மீ. கரைசலில் மிகுந்து நிற்கும். ஹைட்ரஜன் அயனியின் அளவு $= \frac{10^{-1} \times 20}{1000}$ கிராம் அயனிகளாதலால், அதன் அடர்வு $= \frac{10^{-1} \times 20}{1000} \times \frac{1000}{30} = 0{\cdot}0667$ கிராம் அயனி/லிட்டர். கரைசலின் $P_H$ மதிப்பு $= -\log_{10} 0{\cdot}0667 = -(\bar{2}{\cdot}8240) = 1{\cdot}176$.

25 க.செ.மீ. காரக் கரைசலைச் சேர்த்தவுடன், நடுநிலையடைந்ததால் $P_H$-ன் மதிப்பு $= 7$.

26 க.செ.மீ. காரக் கரைசலைச் சேர்த்தால், 1 க.செ.மீ. N/10 காரம் 51 க.செ.மீ. கரைசலில் மிகுந்து நிற்கிறது. 1க.செ.மீ. N/10 கரைசலில் OH′ அயனிகளின் அளவு $= 10^{-1} \times \frac{1}{1000}$ கிராம் அயனிகள். இதன் அடர்வு $\frac{10^{-1} \times 1}{1000} \times \frac{1000}{51} = 1{\cdot}96 \times 10^{-3}$ கிராம் அயனிகள் / லிட்டர். ஆகையால், கரைசலின் $[H^+]$ $= \frac{10^{-4}}{1{\cdot}96 \times 10^{-3}}$ கிராம் அயனி.

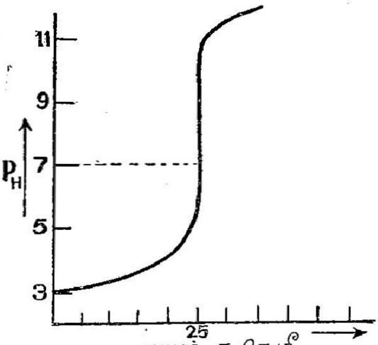
$P_H$ மதிப்பு $= -\log_{10}\left(\frac{10^{-11}}{1{\cdot}96}\right) = -(\bar{12}{\cdot}7077) = 11{\cdot}292$

மற்றும், பல சூழ்நிலைகளில் கரைசலின் $P_H$ மதிப்பைப் பட்டியல் காட்டுகிறது.

| க.செ.மீ. $\frac{N}{10}$ சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு | 0 | 5 | 10 | 20 | 24 | 24·9 | 25 | 25·1 | 26 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $P_H$. | 1 | 1·176 | 1·367 | 1·954 | 2·69 | 3·155 | 7 | 10·683 | 11·292 |

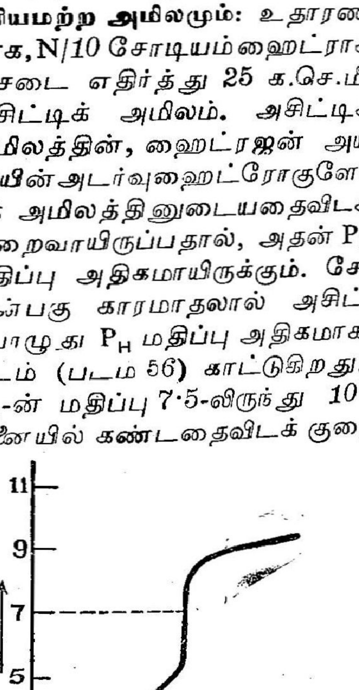
பின்வரும் வரைபடம் (படம் 55) பியூரட்டிலிருந்து சேர்க்கும் காரக் கரைசலின் பருமன் அளவையும், $P_H$-ன் மாற்றத்தையும் காட்டுகிறது. வினைமுடிவு நிகழும் நேரத்தில் கரைசலில்

$P_H$ மதிப்பு நான்கிலிருந்து 10-க்கு மாறிவிடுகிறது. மற்றும், நடுநிலையில் ஏழாக இருக்கிறது. இம்மாதிரியான வினைகளில் வினையின் முடிவும், நடுநிலையும், சமான நிலையும் ஒன்றுகிவிடுகின்றன.



படம்-55

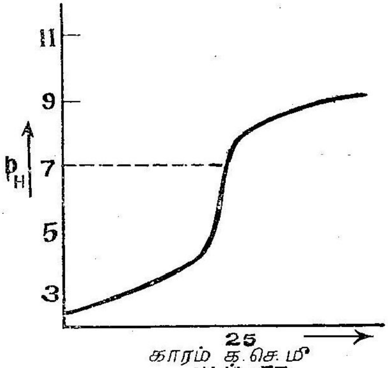
(b) **வீரியமுள்ள காரமும் வீரியமற்ற அமிலமும்:** உதாரணமாக, N/10 சோடியம் ஹைட்ராக்சைடை எதிர்த்து 25 க.செ.மீ. அசிட்டிக் அமிலம். அசிட்டிக் அமிலத்தின், ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வு ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தினுடையதைவிடக் குறைவாயிருப்பதால், அதன் $P_H$ மதிப்பு அதிகமாயிருக்கும். சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு எளிதில் மின்பகு காரமாதலால் அசிட்டிக் அமிலத்துடன் சேர்க்கும்பொழுது $P_H$ மதிப்பு அதிகமாக மாறும். இம்மாற்றங்களை வரைபடம் (படம 56) காட்டுகிறது. வினைமுடிவு நிகழும் நேரத்தில் $P_H$-ன் மதிப்பு 7·5-லிருந்து 10·5-க்கு மாறுகிறது. இது முதல் வினையில் கண்டதைவிடக் குறைவு. மற்றும், கரைசலின் நடுநிலை $P_H = 7·5$-ல்தான் கிடைக்கிறது. அதாவது, சமான அளவுகளுள்ள வீரியமுள்ள காரமும் வீரியமற்ற அமிலமும் சேர்ந்து கொடுக்கும் நடுநிலைக் கரைசல் காரத்துவமுள்ளதாயிருக்கிறது. வினையின் விளைவான சோடியம் அசிடேட்டு உப்பு நீரால் பகுப்பு அடைவதால்தான் இம் முடிவு ஏற்படுகிறது. இம் முடிவை முன்பே விளக்கியிருக்கிறோம்.



படம்-56

(c) **வீரியமுள்ள அமிலமும் வீரியமற்ற காரமும்:** உதாரணமாக, 25 க.செ.மீ. N/10 ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலமும் N/10 அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடும், வீரியமற்ற காரமும் வீரியமுள்ள அமிலமும் கூடும் தரம் பார்க்கும் வினையில் திடீரென $P_H$-ன் மதிப்பு 3·5-லிருந்து 6·5-க்கு மாறுகிறது (படம் 57). இம் மாற்றத்தை வரைபடம் காட்டுகிறது. வினை முடிவுறும்போது கரைசலின் $P_H$ மதிப்பு ஏழைவிடக் குறைவா

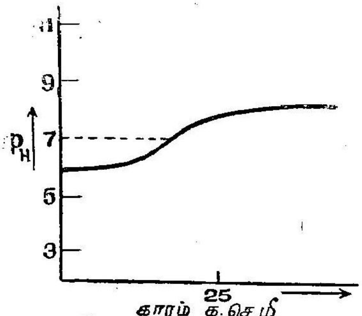
யிருக்கிறது. அதாவது, கரைசல் அமிலத்துவமுள்ளதாயிருக்கிறது. வினையின் விளைவான அமோனியம் குளோரைடு உப்பு, நீரால் பகுப்பு அடைவதால்தான் கரைசல் அமிலத்துவமுள்ளதாகிறது. இம் முடிவையும் முன்னமே பார்த்தோம்.



படம்-57

(d) **வீரியமற்ற அமிலமும் காரமும்:** உதாரணம், N/10 அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடும் N/10 அசிட்டிக் அமிலமும் இவ்வகையான தரம்பார்க்கும் வினைகளில் கரைசலின் மதிப்பு ஒரே சீராக மாறுவதை வரைபடம் (படம் 58) காட்டுகிறது. இவ்வகையான வினைகளைத் தரம்பார்க்கப் பயன்படுத்த முடியாது.

**அமிலம் - காரம் நிறங்காட்டிக் கொள்கை** (Theory of Acid-Base Indicators)



படம்-58

நிறங்காட்டிகள் எளிதில் மின்பகா அமிலமாக அல்லது காரமாக இருக்கின்றன. இவைகளின் நேர் அயனி அல்லது எதிர் அயனிகளினுடைய நிறங்கள் பிரிகை புரியாத மூலக்கூறுகளின் நிறங்களுக்கு மாறுபட்டிருக்கும். உதாரணமாக, ஃபினால்ப்தலின், ஒரு வீரியமற்ற அமிலம். அதன் பிரிகை புரியாத மூலக்கூறு (அமிலக்கரைசலில்) நிறமற்றதாகவும், பிரிகை புரிந்தநிலையில் (காரக் கரைசலில்) செந்நிறமாகவும் இருக்கும்.

$$HP_h \rightleftharpoons H^+ + P_h^-$$

(நிறமற்றது) (செந்நிறமுள்ளது)

மீத்தைல் ஆரஞ்சு, ஓர் அமிலச் சாயம். அது அமிலக் கரைசலில் பிரிகை புரியாத மூலக்கூறுகளாக நிறமற்றதாகவும், காரக் கரைசலில் மஞ்சள் நிறமுள்ளதாகவும் (நேர் அயனியின் நிறம்) செயல்படுகிறது. இங்கு நிறமாற்றம் மூலக்கூறில் நிகழும் அமைப்பு மாற்றத்தினால் ஏற்படுகிறது.

ஒரு வீரியமற்ற அமில நிறங்காட்டி HInஐ எடுத்துக்கொள்வோம். அது பிரிகை புரிந்து அயனிகளைக் கொடுக்கும் வினையைக் கீழ்க்கண்ட சமநிலை காட்டுகிறது.

$$HIn \rightleftharpoons H + In$$

(நிறம் 1) (நிறம் 2)

பிரிகை புரிவது பகுதியளவானதாலும், இது ஒரு மீள்வினையானதாலும் (reversible reaction), இதன் பிரிகை இந் நிறங்காட்டியைச் சேர்க்கும் கரைசலின் ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வைப் பொறுத்திருக்கும். ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வு மதிப்பு அதிகமாகவுள்ள கரைசலில் இதன் பிரிகை கட்டுப்படுத்தப்படுவதால் நிறம் 1 மேலோங்கியும், ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வு குறைந்த கரைசலில் பிரிகை அனேகமாக முற்றுப்பெறுவதால் நிறம் 2 மேலோங்கியும் நிற்கும். நடைமுறையில் இருவகை நிறங்களைக் கொண்ட துகள்களும் கரைசலிலிருந்தாலும் ஒரு நிறம்தான் மேலோங்கி நிற்கும். நாம் நேரில் பார்க்கும்பொழுது நிறம் ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்றுக்கு மாறும் பொழுது கரைசலின் $P_H$மதிப்பு இரண்டு அலகுகள் மாறுகின்றன. அதாவது, ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வு 100 பங்கு மாறுகிறது. ஆகையால், ஒரு நிறங்காட்டி ஒரு சொட்டு அமிலம் அல்லது காரத்தைக் கலக்கையில் திடீரென நிறம் மாறி, வினையின் முடிவைக் காட்டுவதற்கு, கரைசலின் $P_H$ மதிப்பு 2 அலகுகள் மாறவேண்டுமெனத் தெரிகிறது.

நிறங்காட்டிகளெல்லாம் எளிதில் மின்பகாப் பொருள்களானாலும் அவைகளின் பிரிகை மாறிலிகளின் மதிப்பு மாறுன்றன. அதாவது, அவைகளின் நிறமாற்ற $P_H$ மதிப்பின் அளவெல்லை ஒன்றுக்கொன்று மாறுபடுகிறது. சில சாதாரண நிறங்காட்டிகளின் பண்புகளைக் கீழ்க்கண்ட பட்டியல் காட்டுகிறது.

| நிறங்காட்டி | அமிலத்தில் நிறம் | காரத்தில் நிறம் | $P_H$-ன் அளவெல்லை |
|---|---|---|---|
| மீத்தைல் ஆரஞ்சு | இளஞ்சிவப்பு | மஞ்சள் | 3·1—4·4 |
| மீத்தைல் ரெட் | இளஞ்சிவப்பு | மஞ்சள் | 4·4—6·3 |
| லிட்மஸ் | சிவப்பு | நீலம் | 5·0—8·0 |
| ஃபினால்ப்தலீன் | நிறமில்லை | சிவப்பு | 8·3—10 |

பல தேர்ந்தெடுக்கப்பட்ட நிறங்காட்டிகளைக் கலந்து பயன் படுத்தினால் $P_H$-ன் மாற்றத்தைப் பொறுத்து நிறம் படிப் படியாக மாறும். இவைகள் எல்லா வினைகளுக்கும் பொருந்தும் நிறங்காட்டிகள் (Universal indicators) எனப்படும்.

முன்னால் கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் நான்கு வரைபடக் கோடு களையும் ஆராய்ந்து பார்த்தால், வினையின் முடிவு நிலையைச் சரியானபடி கணக்கிட முடிந்தாலும், சமான நிலையை ஒரு பொருத்தமான நிறங்காட்டியைப் பயன்படுத்தித்தான் காண முடியும். வீரியமுள்ள அமிலமும் வீரியமுள்ள காரமும், தரம் பார்க்கும் வினையில் (படம் 55) காட்டியபடி, அனேகமாக செங்குத்தான நிலையிலுள்ள கோடு $P_H$ நான்கிலிருந்து $P_H$ 10-க்கு மாறுகிறது. இங்குச் சமான நிலையில் கரைசலின் $P_H$ மதிப்பு ஏழாகிறது. ஆகையால், $P_H$ மதிப்பின் அளவெல்லை நான்கிலிருந்து பத்துக்குள் உள்ள எந்த நிறங்காட்டியையும் இவ்வினைக்குப் பயன்படுத்தலாம். அவைகளாவன : மீத்தைல் ஆரஞ்சு, மீத்தைல் ரெட் லிட்மஸ் அல்லது ஃபினால்ப்தலீன். ஆனால், வீரியமற்ற அமிலத்தையும் வீரியமுள்ள காரத்தையும் தரம் பார்க்கும் வினையில் $P_H$ மதிப்பு ஏழிலிருந்து பதினொன்றுக்குள் உள்ள நிறங்காட்டியைப் பயன்படுத்த வேண்டும். உதாரணமாக, ஃபினால்ப்தலீன், மற்றைய மூன்று நிறங்காட்டிகளில் ஏதாவ தொன்றைப் பயன்படுத்தினால் வினையின் முடிவைக் கரை சலில் அமிலமிருக்கும்பொழுதே காட்டிவிடும். வீரியமற்ற காரத்தையும் வீரியமுள்ள அமிலத்தையும் தரம் பார்க்கும் வினையில் $P_H$ மதிப்பு 3·5-லிருந்து 6·5-க்குள் உள்ள நிறங் காட்டியைப் பயன்படுத்த வேண்டும். உதாரணம் : மீத்தைல் ஆரஞ்சு அல்லது மீத்தைல் ரெட். கடைசியாக வீரியமற்ற அமிலத்தையும் காரத்தையும் தரம் பார்க்க எந்த நிறங்காட்டியும் பயன்படுவதில்லை. ஏனெனில், நடுநிலை ஏற்படும்பொழுது $P_H$ மதிப்பின் அளவெல்லை மிகச் சுருக்கமாயிருக்கிறது.

நிறங்காட்டிகளைப் பற்றி மேலே கூறிய விவரங்களைக் கொண்டு பார்த்தால், பாஸ்ஃபாரிக் அமிலம் போன்ற பல காரத்துவமுள்ள அமிலத்தைத் தரம் பார்க்கும் வினையில், வெவ்வேறு நிறங்காட்டியும் அவைகளின் $P_H$ மதிப்பு அள வெல்லையைப் பொறுத்து வெவ்வேறு வினைமுடிவுகளைக் காட்டும் என்பது தெரிகிறது. சோடியம் ஹைட்ராக்சைடையும் பாஸ் ஃபாரிக் அமிலத்தையும் தரம் பார்க்கும் வினையில் ஒரு சமான எடையளவு காரத்தைக் கலந்தவுடன் மீத்தைல் ஆரஞ்சின் நிறம் மாறுகிறது. அதாவது, $NaH_2PO_4$ உப்பு உண்டானவுடன் நிறம்

மாறுகிறது. இந் நிலையில் கரைசலின் $P_H$ மதிப்பு 4·4 ஆகையால், மீத்தைல் ஆரஞ்சு நிறம் மாறுகிறது. ஆனால், ஃபினால்ப்தலீனை நிறங்காட்டியாகப் பயன்படுத்தி வினையை நடத்தினால் இரண்டு சமான எடையளவு காரத்தைக் கலந்தவுடன் நிறமாற்றமேற் படுகிறது. இங்கு $Na_3HPO_4$ என்னும் உப்பு உண்டாகி அதன் கரைசலின் $P_H$ மதிப்பு 9·28 ஆகையால் ஃபினால்ப்தலின் நிறம் மாறுகிறது.

**சுருக்கம்**

| தரம் பார்க்கும் வினை | திடீரென $P_H$ மாற்றம் | நிறங்காட்டி |
|---|---|---|
| வீரியமுள்ள அமிலம் × காரம் | 4—10 | எல்லா நிறங் காட்டிகளும் |
| வீரியமுள்ள காரம் × வீரியமற்ற அமிலம் | 7·5—10·5 | ஃபினால்ப்தலீன் |
| வீரியமுள்ள அமிலம் × வீரியமற்ற காரம் | 3·5—6·5 | மீத்தைல் ஆரஞ்சு |
| வீரியமற்ற அமிலம் × காரம் | திடீர் மாற்ற மில்லை | எந்த நிறங்காட்டி யும் பயனில்லை |

## தாங்கல் கரைசல்கள் (Buffer Solutions)

தாங்கல் கரைசல்கள் அமிலத்துவத்தை அல்லது காரத்து வத்தை பத்திரப்படுத்திவைத்திருப்பவை எனச் சொல்லலாம். சிறிய அளவில் அமிலத்தை அல்லது காரத்தைக் கலந்தால் இக் கரைசலின் $P_H$ மதிப்பு மாறுவதில்லை. நீரில் ஒரு துளி அமிலம் அல்லது காரம் கலந்தால் அதன் $P_H$ மதிப்பு மாறி விடுகிறது. ஆகையால், நீர் ஓர் எளிய தாங்கல் திரவம் எனப்படும்.

வீரியமற்ற அமிலத்தையும் அதன் கார உலோக உப்பையும் சேர்த்து அமிலத் தாங்கல் கரைசலைப் பெறலாம். அதே விதமாக வீரியமற்ற காரத்தை அதன் உப்புடன் சேர்த்துக் காரத் தாங்கல் கரைசலைப் பெறலாம். சோடியம் அசிடேட்டை அசிட்டிக் அமிலத்துடன் கலந்தால் ஒரு சாதாரணத் தாங்கல் கரைசல் கிடைக்கும்.

$$HOAc \rightleftharpoons H^+ + OAc^-; \ NaOAc \longrightarrow Na^+ + OAc^-$$

சோடியம் அசிட்டேட்டு அனேகமாக முழுமையும் அயனிகளாகப் பிரிகை புரியுமாதலால், அசிட்டேட்டு அயனியின் அடர்வு கரைசலில் அதிகரிப்பதால், அசிட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை புரியும் அளவு வெகுவாகக் குறையும். இக் கரைசலில் சிறிது ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் அதிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அயனிகள் ஏராளமாகவுள்ள அசிட்டேட்டு அயனிகளுடன் சேர்ந்து வீரியமற்ற அமிலமான அசிட்டிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$OAc' + H^+ \longrightarrow HOAc$$

மற்றும் இத்தாங்கல் கரைசலில் சிறிது சோடியம் ஹைட்ராக்சைடைச் சேர்த்தால், ஹைட்ராக்சைடு அயனிகள் சிறிது அசிட்டிக் அமிலத்துடன் சேர்ந்து, அசிட்டேட்டு அயனியையும் நீரையும் கொடுக்கிறது.

$$HOAc + OH^- \longrightarrow H_2O + OAc^-$$

ஆகையால், இத் தாங்கல் கரைசலில் சிறிது அமிலம் அல்லது காரத்தைக் கரைப்பதால் கரைசலின் $P_H$ மதிப்புக் குறிப்பிடுமளவுக்கு மாறுவதில்லை.

$\frac{N}{10}$ அசிட்டிக் அமிலத்தையும் $\frac{N}{10}$ சோடியம் 'அசிட்டேட்டையும் கலந்து மேற்கூறிய விவரங்களைத் தெளிவுபடுத்தலாம். அசிட்டேட் அயனிகள் முழுவதும் சோடியம் அசிட்டேட்டிலிருந்து கிடைப்பதாகக் கொண்டால் அதன் அடர்வு $= 0{\cdot}1$ கிராம் அயனி/லிட்டர். அசிட்டிக் அமிலம் சிறிதளவு பிரிகை புரிவதை நிராகரித்துவிட்டால் அதன் அடர்வு $= 0{\cdot}1$ கிராம் மூலக்கூறு/லிட்டர். அசிட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி $= 1{\cdot}8 \times 10^{-5}$

அதாவது, $\frac{[H^+]\,[Ac^-]}{[HAc]} = 1{\cdot}8 \times 10^{-15}$. ஆகையால், $[H^+] = 1{\cdot}8 \times 10^{-5} \times \frac{[HAc]}{[Ac^+]}$. இக் கரைசலில் $[H^+] = 1{\cdot}8 \times 10^{-5} \times \frac{0{\cdot}1}{0{\cdot}1} = 1{\cdot}8 \times 10^{-5}$ அல்லது $P_H = 4{\cdot}74$.

ஒரு லிட்டர் தாங்கல் கரைசலில் 10 க.செ.மீ. ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தைச் சேர்ப்பதாகக் கொள்வோம். ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்திலிருந்து கிடைக்கும் ஹைட்ரஜன் அயனியின் அளவு $= 0{\cdot}01$ கிராம் அயனி. இவை $0{\cdot}01$ கிராம் அயனி அசிட்-

டேட்டுடன் கலந்து அசிட்டிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கும். இப்பொழுது கரைசலில்,

$$[OAC^-] = 0{\cdot}1 - 0{\cdot}01 = 0{\cdot}09\ ;\ [HOAc] = 0{\cdot}1 + 0{\cdot}01 = 0{\cdot}11.$$

ஆகையால் கரைசலில் ஹைட்ரஜன் அயனியினடர்வு =

$$[H^+] = 1{\cdot}8 \times 10^{-5} \times \frac{0{\cdot}11}{0{\cdot}09} = 2{\cdot}2 \times 10^{-5}$$

அல்லது $P_H = 4{\cdot}66$.

10 க.செ.மீ. ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தை 1 லிட்டர் தாங்கல் கரைசலில் சேர்த்தால் $P_H$ மதிப்பு 4·74-லிருந்து 4·66-க்குக் குறைந்துள்ளது.

10 க.செ.மீ. N ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தை ஒரு லிட்டர் சுத்த நீரில் கலந்தால் அதன் அடர்வு $=\frac{N}{100}$ ஆகும். கரைசலின் $P_H$ மதிப்பு ஏழிலிருந்து இரண்டாகும். சிறு அளவு அமிலம் அல்லது காரத்தைக் கலந்தால் $P_H$ மதிப்பு மாறாத திட்ட அளவு ஹைட்ரஜன் அயனி அடர்வுள்ள கரைசல்களைத் தயாரிப்பதற்குத் தாங்கல் கரைசல்கள் பெரிதும் பயன்படுகின்றன. கீழ்க்கண்ட பொருள்களைக் கலந்து தாங்கல் கரைசல்களைத் தயாரிக்கலாம்:

1. தாலிக் அமிலம் (Phthalic acid) + பொட்டாசியம் அமிலத் தாலேட்டு (பொட்டாசியம் அமிலத்தாலேட்டைமட்டும் நீரில் கரைத்தால் இக்கலவை கிடைக்கும்.)

2. போரிக் அமிலம்+ சோடியம் போரேட்டு (போரக்ஸ் — Borax) (போராக்ஸை மட்டும் நீரில் கரைத்தால் இக் கலவை கிடைக்கும்.).

3. பொட்டாசியம் இரட்டை ஹைட்ரஜன் பாஸ்ஃபேட்டு + சோடியம் ஒற்றை ஹைட்ரஜன் பாஸ்ஃபேட்டு.

## ஹைட்ரஜன் அயனியினடர்வை அளத்தல் — $P_H$ மதிப்பு

பல அமிலங்களின் பிரிகை வீதங்களைக் கணக்கெடுப்பதற்கு ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வை அளந்தறிய வேண்டும். மேலும் பல வியாபார முறைகளிலும் உயிரியலைச் சார்ந்த வினைகளிலும் ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வை நிலைநிறுத்தி வைக்க வேண்டியதாயிருக்கும். ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வை

அளப்பதற்குப் பல முறைகளைக் கையாளலாம். ஹைட்ரஜன் அயனிகள் பங்குகொள்ளும் அனேகமாக எல்லா வினைகளும் சம நிலையிலிருப்பதால் ஏதாவதொரு பௌதிக முறையைக் கொண்டு சமநிலையைக் கலைக்காமல் அளந்தெடுக்க வேண்டும்.

**1. மின் கடத்து திறனை அளந்து $P_H$ மதிப்பை யறிதல்**

தெரிந்த அளவுள்ள அமிலத்தின் நியம மின்கடத்து திறனை அளந்து, $\lambda$வைக் கணக்கிடலாம். அமிலத்தின் $\lambda\infty$யின் மதிப்பையும் அளந்தெடுத்துப் பிரிகை வீதத்தையும் $\left(\frac{\lambda}{\lambda\infty}\right)$ கணக்கிடலாம். பிரிகை வீதத்திலிருந்து $P_H$-ன் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

**2. தொகைசார் பண்புகளை அளந்து $P_H$ மதிப்பைக் கணக்கிடுதல்**

மின்பகு கரைபொருளைப் பயன்படுத்தி அளந்தெடுத்த தொகைசார் பண்புகளின் மதிப்புகளையும் பிரிகை புரியாத நிலையில் இத் தொகைசார் பண்புகளின் மதிப்புகளையும் கணக்கிட்டும், மின் பகு பொருளின் பிரிகை வீதத்தைக் கணக்கிடலாம். அமிலக் கரைசலானால் பிரிகை வீதத்திலிருந்து ஹைட்ரஜன் அயனியினடர்வை அளக்கலாம்.

**3. நிறங்காட்டிகளினுதவியால் $P_H$-ன் மதிப்பை அளத்தல்**

ஒரே பருமனுள்ள இரு கரைசல்களில் சம அளவுள்ள ஒரு நிறங்காட்டியைச் சேர்ப்பதால், ஒரே வகையான நிறம் கிடைத்தால் இருகரைசல்களின் $P_H$ மதிப்புச் சமமாகும். தெரிந்த $P_H$ மதிப்புகளைக் கொண்ட தாங்கல் கரைசல்களினுதவியால், கரைசலின் ஹைட்ரஜன் அயனியினடர்வை அறியலாம். கரைசலின் சுமாரான $P_H$ மதிப்பு முதலில் எல்லா வினைகளுக்கும் பொருந்தும் நிறங்காட்டியைக் கொண்டு அளவிடவேண்டும். $P_H$ மதிப்பு சுமார் நான்கு எனக் கொண்டால் $P_H$ அளவெல்லை 3·1—4·4 கொண்ட மீத்தைல் ஆரஞ்சைப் பயன்படுத்தலாம். இரு துளிகள் மீத்தைல் ஆரஞ்சை 10 க.செ.மீ. கரைசலில் கலந்து கிடைக்கும் நிறத்தை அதே அளவு நிறங்காட்டியை, $P_H$ 3·1-லிருந்து 4·4 வரையுள்ள 10 க.செ.மீ. அளவுகளுள்ள பல தாங்கல் கரைசல்களில் சேர்த்துக் கிடைக்கும் நிறங் காட்டிகளுடன் ஒப்பிட்டுப் பார்க்கவேண்டும். எந்த $P_H$ மதிப்புள்ள தாங்கல் கரைசலின் நிறம், சோதனைக்குட்பட்ட கரைசலின் நிறத்தை ஒத்திருக்கிறதோ அக் கரைசலின் $P_H$

மதிப்புதான் சோதனைக் கரைசலுக்கும் பொருந்தும் என முடிவுகட்டலாம். நிறங்களை நேரில் கண்ணால் பார்த்து முடிவு கட்டலாம். அல்லது நிறமானிகளைப் (Colorimeter) பயன் படுத்தலாம்; பல தாங்கல் கரைசல்களைப் பயன்படுத்துவதற்குப் பதிலாகப் பலவர்ண அட்டையையாவது, பலவர்ணக் கண்ணாடி களையாவது பயன்படுத்துவதுண்டு.

### 4. வினைகளின் வேகங்களை அளந்து $P_H$ மதிப்பைக் கணக்கிடுதல்

எஸ்ட்டர் நீரால் பகுப்பு அடைவது, சர்க்கரை மாற்ற மடைவது போன்ற வினைகள் ஹைட்ரஜன் அயனிகளின் காரணமாக நிகழ்கின்றன. இவ் வினைகளின் வேகங்களும், ஹைட்ரஜன் அயனியினடர்வும் நேர்விகிதச் சமமாயிருக்கும். ஆகையால், தெரிந்த $P_H$ மதிப்பைக் கொண்ட கரைசலில் இவ் வினை நடக்கும் வேகத்தையும், $P_H$ மதிப்பைக் கணக்கிட வேண்டிய கரைசலில் இவ் வினை நடக்கும் வேகத்தையும் கணக்கிட்டு, $P_H$-ன் மதிப்பை அறியலாம்.

### 5. மின் உந்துவிசை முறை

மேலே கூறிய எல்லா முறைகளைப் பார்க்கிலும் இம்முறை நம்பகமானதும் தவறில்லாததுமாகும். இம்முறையை மின் உந்துவிசை அத்தியாயத்தில் காணலாம்.

## பயிற்சி

1. ஃபார்மிக் அமிலம், அசிட்டிக் அமிலம் ஆகிய இரு பொருள்களின் பிரிகை மாறிலிகள் முறையே $21.4 \times 10^{-5}$ மற்றும் $1{\cdot}8 \times 10^{-5}$. இவ்வமிலங்களின் திறன்களை ஒப்பிடுக.

(விடை: ஃபார்மிக் அமிலத்தின் திறன் மாற்றத்தைவிட 3·448 பங்கு அதிகம்.)

(உஸ்மானியா, 1959)

2. 20°C வெப்பநிலையில் 0·1 N ஃபார்மிக் அமிலத்தின் பிரிகை வீதம் 4·5% ஆகும். அவ்வமிலத்தின் பிரிகை மாறிலியைக் கணக்கிடு. (விடை: $2{\cdot}12 \times 10^{-4}$)

(சௌகர், 1961)

3. 18°C வெப்ப நிலையில், அசிட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி $1{\cdot}8 \times 10^{-5}$. N/10 அடர்வுள்ள கரைசலில் எத்தனை சதவீத அமிலம் அயனிகளாக நிற்கின்றன? அமிலத்தினடர்வு 1N ஆனால், எத்தனை சதவீதம் அமிலம் அயனிகளாகின்றன.

(4) 25°C வெப்பநிலையில் ஒரே காரத்துவமுள்ள வீரியமற்ற அமிலத்தின் (weak monobasic acid) பிரிகைமாறிலி $1 \cdot 4 \times 10^{-5}$ ஆகும். N/20 அடர்வுள்ள அமிலக் கரைசலின் ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வென்ன? அமிலத்தின் பிரிகை வீதத்தையும் கணக்கிடு.

[விடை : (a) $8 \cdot 366 \times 10^{-4}$ கிராம் அயனிகள்/லிட்டர். (b) 1·67%]

(5) (a) ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வு $2 \cdot 36 \times 10^{-8}$ கிராம் அயனி/லிட்டர் உள்ள கரைசலின் $P_H$ மதிப்பென்ன? (b) $P_H$ மதிப்பு 6·58 உள்ள கரைசலின் ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வென்ன?

[விடை : (a) 7·627; (b) $2 \cdot 63 \times 10^{-7}$ கிராம் அயனி/லிட்டர்]

(ரங்கூன், 1955)

(6) 18°C வெப்ப நிலையில் அசிட்டிக் அமிலத்தில் பிரிகை மாறிலி $= 1 \cdot 8 \times 10^{-5}$ ஆகும். கீழ்வரும் கரைசல்களின் ஹைட்ரஜன் அயனியினடர்வையும் பிரிகை வீதங்களையும் கணக்கிடுக.

(a) 0·25N அசிட்டிக் அமிலக் கரைசல்;

(b) 0·25 N அசிட்டிக் அமிலமும் 0·25 N சோடியம் அசிட்டேட்டும் சேர்ந்த கலவை. (சென்னை, 1955)

[விடை (a) $a = 8 \cdot 484 \times 10^{-3}$

$[H^{\cdot}] = 2 \cdot 121 \times 10^{-3}$ கிராம் அயனி/லிட்டர்.

(b) $a = 7 \cdot 2 \times 10^{-5}$

$[H^{\cdot}] = 1 \cdot 8 \times 10^{-5}$ கிராம் அயனி/லிட்டர்.

(7) 25°C வெப்பநிலையில் 0·2 N அசிட்டிக் அமிலமும் 0·02N சோடியம் அசிட்டேட்டும் சேர்ந்த கலவையின் $P_H$ மதிப்பைக் கணக்கிடுக. 25°C வெப்ப நிலையில் அசிட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி $= 1 \cdot 8 \times 10^{-5}$ (விடை : $P_H = 3 \cdot 747$)

(ராஜஸ்தான், 1961)

(8) ஒரே காரத்துவமுள்ள N/10 அடர்வுள்ள வீரியமற்ற அமிலக்கரைசலின் $P_H$ மதிப்பு 2·5. அமிலத்தின் பிரிகைமாறிலியைக் கணக்கிடு. N/25 அடர்வுள்ள அமிலக் கரைசலின் ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வையும் பிரிகை வீதத்தையும் கணக்கிடுக.

[விடை : $K^a = 1 \times 10^{-4}$; $[H^{\cdot}] = 2 \times 10^{-3}$ கிராம் அயனி/லிட்டர். பிரிகை வீதம் 5%]

(9) 20°C வெப்பநிலையில் கால்சியம் சல்பேட்டின் கரை திறன் 2·036 கிராம்/லிட்டர் ஆகும். அதே வெப்ப நிலையில் தெவிட்டிய கரைசலில் உப்பு 52·25 % பிரிகை புரிகிறது. கால்ஸியம் சல்ஃபேட்டின் கரைதிறன் பெருக்கத்தைக் கணக்கிடு. (விடை : $6 \cdot 117 \times 10^{-5}$) (உத்கல், 1962)

(10) ஃபெர்ரஸ் ஹைட்ராக்சைடின் கரைதிறன் பெருக்கம் 18°C வெப்ப நிலையில் $1 \cdot 5 \times 10^{-4}$ ஆகும். ஃபெர்ரஸ் சல்ஃபேட் கரைசலில் ஹைட்ரஜன் அயனியினடர்வை 0.1N ஆக வைத்தால் ஃபெர்ரஸ் அயனியின் அடர்வைக் கணக்கிடு.

(விடை : $1 \cdot 5 \times 10^{-2}$ கிராம் அயனிகள்/லிட்டர்.)

(11) 18°C வெப்ப நிலையில், ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு மூலக்கூறு இரண்டு ஹைட்ரஜன் அயனிகளையும் ஒரு சல்ஃபைடு அயனியையும் கொடுக்கும்போது அதன் பிரிகை மாறிலி $= 1 \cdot 1 \times 10^{-22}$. N/10 ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தைக் கொண்ட, ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு வாயுவின் தெவிட்டிய கரைசலில், காரீய அயனியின் உச்ச நிலை அடர்வு எவ்வளவா யிருக்கவேண்டும்? (ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு தெவிட்டிய கரைசலில் வாயுவின் அடர்வு = 0·1M.) 18°C வெப்ப நிலையில் லெட் சல்ஃபைடின் கரைதிறன் பெருக்கம் $= 3 \cdot 6 \times 10^{-28}$

(விடை : $3 \cdot 273 \times 10^{-7}$ கிராம் அயனி/லிட்டர்.)

(12) ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு தெவிட்டிய கரைசலில் வாயுவின் அடர்வு = 0·1M. $H_2S \rightleftharpoons HS' + H'$ என்னும் வினையின் பிரிகை மாறிலி $K_1 = 9 \cdot 5 \times 10^{-8}$ ஆகும். $HS' \rightleftharpoons S'' \times H'$ என்னும் வினையின் பிரிகை மாறிலி $K_2 = 1 \cdot 2 \times 10^{-15}$ ஆகும். கரைசலின் $P_H$ மதிப்பு 5·2 ஆனால், சல்ஃபைடு அயனியின் அடர்வைக் கணக்கிடு.

[விடை : $(S^{--}) = 2 \cdot 864 \times 10^{-18}$ கிராம் அயனிகள்/லிட்டர்.]

(13) அனிலீன், பென்ஸீனிலும் நீரிலும், 25°C வெப்ப நிலையில் பிரிந்திருந்தால் $C_B/C_W = 10$ ஆகும். இதே வெப்ப நிலையில் 1 லிட்டர் நீருடனும் 500 க.செ.மீ. பென்ஸீனிலும், 0·0273 மோல் அனிலீன் ஹைட்ரோ குளோரைடைக் கரைத்ததில், 0·00165 மோல் அனிலீன், பென்ஸீன் அடுக்கில் காணப்பட்டது. அனிலீன் ஹைட்ரோ குளோரைடின் நீரால் பகுப்பு மாறிலியைக் கணக்கிடு. (விடை : $K_h = 2 \cdot 581 \times 10^{-5}$)

(14) 25°C வெப்ப நிலையில், N/10 அடர்வுள்ள பொட்டாசியம் சயனைடு கரைசலின் ஹைட்ராக்சைடு அயனியின் அடர்வு $9.5 \times 10^{-4}$ கிராம் அயனி/லிட்டர் ஆகும். நீரின் அயனிப் பெருக்கம் $1 \cdot 2 \times 10^{-14}$, HCN அயனியின் பிரிகை மாறிலியைக் கணக்கிடு. (விடை : $1 \cdot 33 \times 10^{-9}$)

(15) 25°C வெப்ப நிலையில் N/10 பொட்டாசியம் சயனைடு கரைசலின் நீரால் பகுப்பு வீதம் = 0·91 % ஆகும். HCN அமிலத்தின் பிரிகை வீதம் $1 \cdot 32 \times 10^{-9}$ ஆனால், நீரின் அயனிப் பெருக்கம் என்ன? (விடை : $K_w = 1 \cdot 1 \times 10^{-14}$)

(16) தூய்மையான நீரின் நியம மின் கடத்து திறன் $= 0 \cdot 5 \times 10^{-7}$ மோ ஆனால் நீரின் அயனிப் பெருக்கத்தைக் கணக்கிடுக. ஹைட்ரஜன் அயனி, ஹைட்ராக்சில் அயனி ஆகியவைகளின் ஊடுறு வேகம் முறையே 317, 180ஆகஉள்ளன.

(விடை : $1 \cdot 012 \times 10^{-14}$) (டெல்லி, 1958)

(17) 20°C வெப்ப நிலையில் N/10 பொட்டாசியம் சயனைடு கரைசலின் நீரால் பகுப்பு வீதத்தைக் கணக்கிடு. HCN அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி $= 7 \cdot 2 \times 10^{-10}$ ஆகவும், நீரின் அயனிப் பெருக்கம் $1 \times 10^{-14}$ எனவும் கொள்ளவும்.

(விடை : $1 \cdot 179 \times 10^{-2}$) (அண்ணாமலை, 1954.)

(18) 25° வெப்ப நிலையில் அனிலீன், அசிட்டிக் அமிலம் ஆகியவைகளின் பிரிகை மாறிலிகள் முறையே $4 \cdot 8 \times 10^{-10}$, $1 \cdot 8 \times 10^{-5}$ ஆகும். நீரின் அயனிப் பெருக்கம் $= 1 \cdot 0 \times 10^{-14}$ ஆகும். நீரால் பகுப்பு அடையாத அனிலின் அசிட்டேட் முழுவதும் பிரிகைபுரிந்து நிற்பதாகக் கொண்டால், 0·01N, 0·02N அடர்வு அளவுள்ள அனிலீன் அசிட்டேட் கரைசலில் அவ்வுப்பின் நீரால்பகுப்பு வீதத்தைக் கணக்கிடவும்.

(விடை 0·5) (பூனா, 1955)

(19) 25°C வெப்ப நிலையில், N/10 சோடியம் அசிட்டேட்டு உப்புக்கரைசலின் நீரால் பகுப்பு வீதம் 0·00008 ஆகும். அதே வெப்பநிலையில் நீரின் அயனிப் பெருக்கத்தினளவு $1 \cdot 2 \times 10^{-14}$ ஆனால், அசிட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலியைக் கணக்கிடு.

(விடை $1 \cdot 875 \times 10^{-5}$) (உஸ்மானியா, 1956)

# தமிழ் வெளியீட்டுக் கழகம்

## சென்னை - 9

## 1969 ஜனவரிவரை வெளியிட்டுள்ள நூல்கள்


பொருளாதாரம்

| | | | | ரூ. | பை. |
|---|---|---|---|---|---|
| *1. | பொருளாதாரம்—I | ... | சி. வேலாயுதம் | ... 6 | 50 |
| *1-A. | ,, II | ... | ,, | ... 9 | 00 |
| 2. | புதுமைப் பொருளாதாரக் கூறுகள் | ... | திருமதி ஆர். தாமரஜாட்சி | ... 12 | 00 |
| 3. | பொருளாதாரம்—ஓர் அறிமுகம்-I | ... | தி. சி. மோகன் | ... 12 | 00 |
| 4. | ,, ,, II | ... | எம். ஏ அபூர்வசாமி, பி. வி. ஸ்ரீநிவாசன் | ... 10 | 75 |
| 5. | பொருளாதாரக் கோட்பாடு வளர்ந்த வரலாறு | ... | க. முத்தையன் | ... 7 | 00 |
| *6. | பணவியலும் பாங்கியலும்—II | ... | சி. வேலாயுதம் | ... 11 | 50 |
| 7. | நவீன பாங்கு இயல் | ... | க. வெற்றிவேல் | ... 7 | 50 |
| *8. | இந்தியச் செலாவணியும் பாங்கு முறையும் | ... | பி. வி. ஸ்ரீநிவாசன் | ... 5 | 50 |
| *9. | அரசாங்க நிதி இயல் | ... | அர. சேஷாசலம் | ... 4 | 75 |
| 10. | இந்தியப் பொருளியல்—I | ... | எம். பாலசுப்பிரமணியன் | ... 10 | 00 |
| 11. | ,, II | ... | எம். லூர்துநாதன் | ... 4 | 25 |
| 12. | நமது பொருளாதாரப் பிரச்சினை—I | ... | சி. சுந்தரராஜன் | ... 10 | 75 |
| 13. | ,, II | ... | எஸ். குழந்தைநாதன் | ... 10 | 50 |
| 14. | இங்கிலாந்தின் பொருளாதார வரலாறு-I | ... | கி. சி. இராமசாமி | ... 6 | 00 |
| 15. | ,, ,, II | ... | ,, | ... 6 | 00 |
| 16. | அமெரிக்காவின் நவீன பொருளாதார வளர்ச்சி | | தி. சி. மோகன் | ... 5 | 00 |
| 17. | அமெரிக்கப் பொருளாதார வரலாறு—I | ... | மு. க சுப்பிரமணியம் | ... 11 | 00 |

* மூலநூல் (Original Book)

**பொருளாதாரம்—(தொடர்ச்சி)**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 18. | அமெரிக்கப் பொருளாதார வரலாறு—II | பி. வி. சீனிவாசன் | 6 | 50 |
| 19. | ,, ,, III | ,, | 6 | 50 |
| 20. | அரசாங்க நிதியியலின் பொருளாதாரம்—I | மா. குமாரசாமி | 10 | 00 |
| 21. | ,, ,, II | அர. சேஷாசலம் | 9 | 50 |
| 22. | இந்தியாவின் பொருளாதார வளர்ச்சி—I | தே. வேலப்பன் | 10 | 00 |
| 23. | ,, ,, II | ஜி. சிதம்பரம் | 8 | 00 |
| 24. | பணம்—சிறு விளக்கம் | கோ. இராதாகிருஷ்ணன் | 10 | 00 |
| *25. | வணிக இயலின் தத்துவங்கள் | சு. ஆளுடைய பிள்ளை | 9 | 50 |
| 26. | பத்தொன்பதாம் நூற்றாண்டில் கிரேட் பிரிட்டனில் தொழில்-வாணிகப் புரட்சி | சு. ரா. கருப்பண்ணன் | 11 | 00 |
| 27. | பென்ஹாம் பொருளாதாரம்—I | ஏ. குழந்தை | 11 | 00 |
| 28. | ,, ,, II | எஸ். குழந்தைநாதன் | 7 | 00 |
| 29. | வரவுசெலவுத் திட்டம் | ஆர். ரங்காச்சாரி | 6 | 00 |
| 30. | பண்ணைப் பொருளாதாரம்—I | ஏ. குழந்தை | 7 | 50 |
| 31. | ,, ,, II | கே. எஸ். இராமசாமி | 9 | 00 |
| 32. | பொருளாதார ஆய்வு நூல்—I | கோ. இராதாகிருஷ்ணன் | 7 | 75 |
| 33. | ,, ,, II | ,, | 7 | 00 |
| 34. | வளர்ச்சியுறாத நாடுகளின் அரசாங்க நிதியியல் | க. வெற்றிவேல் | 4 | 25 |
| 35. | வளர்ச்சி குறைந்த நாடுகளின் முதலாக்கம் பற்றிய சிக்கல்கள் | மா. குமாரசாமி | 5 | 50 |
| 36. | 1939 முதல் இந்தியாவில் பணவீக்க விலைப் போக்குகள் | சி. சுந்தரராஜன் | 7 | 50 |
| 37. | பொருளாதார வளர்ச்சி பற்றிய கட்டுரைகள் | எம். கே. சுப்பிரமணியம் | 7 | 75 |
| 38. | இந்தியப் பொருளாதார வரலாறு (1857-1956)—I | ம. திருநாவுக்கரசு | 7 | 00 |
| 39. | பொருளாதாரம்—ஓர் அறிமுகம் | பு. வி. சீனிவாசன் | 6 | 25 |

வரலாறு

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *40. | பிரிட்டன் வரலாறு—I | கி. ர. அனுமந்தன் | 4 | 50 |
| *41. | ,, ,, II | ,, | 3 | 50 |
| *41-A | ,, ,, III | ,, | | |
| *42. | ஐரோப்பிய வரலாறு—I | டி. வி. சொக்கப்பா | 4 | 50 |
| 43. | ஐரோப்பிய—கடந்த ஐந்து நூற்றாண்டுகாலச் சரித்திரம் | வை. விருத்தகிரீசன் | 15 | 00 |
| 44. | இங்கிலாந்து வரலாறு—I | இரா. அண்ணாமலை | 13 | 00 |
| 45. | ,, ,, II | பா. மாணிக்கவேலு | 13 | 00 |
| 46. | ,, ,, III | என். ஜே. ராஜகோபால் | 8 | 00 |
| 47. | ,, ,, IV | ,, | 8 | 00 |
| 48. | இங்கிலாந்தின் வரலாறு—I | க. த. திருநாவுக்கரசு | 15 | 00 |
| 49. | ,, ,, II | எம். எக்ஸ். மிராண்டா | 8 | 00 |
| 50. | ,, ,, III | ,, | 5 | 00 |
| 51. | இந்தியாவின் சிறப்பு வரலாறு—I | தி. வெ. குப்புசாமி | 7 | 50 |
| 52. | ,, ,, II | ஏ. உஸ்மான் ஷெரீப் | 9 | 00 |
| 53. | ,, ,, III | அ. பாண்டுரங்கன் | 11 | 00 |
| 54. | கிரேக்க நாட்டு வரலாறு—I | சைமன் ஐ. எஸ். பாக்கியநாதன் | 7 | 50 |
| 55. | ,, ,, II | ,, | 7 | 00 |
| 56. | ,, ,, III | பி. இராமாநுஜம் தேவதாஸ் | 7 | 75 |
| 57. | ஆக்ஸ்ஃபோர்டின் இந்தியன் வரலாறு—I | தி. வெ. குப்புசாமி | 8 | 25 |
| 58. | ,, ,, ,, II | ஏ. உஸ்மான் ஷெரீப் | 7 | 50 |
| 59. | ,, ,, ,, III | க. த. திருநாவுக்கரசு | 10 | 50 |
| 60. | முகலாயப் பேரரசு—I | ஏ.உஸ்மான்ஷெரீப், எம்.எக்ஸ்.மிராண்டா | 7 | 50 |

*மூலநூல் (Original Book)

**வரலாறு—(தொடர்ச்சி)**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 61. | முகலாயப் பேரரசு—II | எம்.எக்ஸ்.மிராண்டா, பா.மாணிக்கவேலு | 7 | 75 |
| 62. | ஆங்கில அரசியலமைப்பின் வரலாறு—I | வை. விருத்தகிரீசன் | 7 | 50 |
| 63. | ,, ,, II | வை.விருத்தகிரீசன், இரா. அண்ணாமலை | 6 | 75 |
| 64. | ,, ,, III | இரா. அண்ணாமலை, பா. மாணிக்கவேலு | 6 | 50 |
| 65. | ,, ,, IV | பா. மாணிக்கவேலு | 7 | 00 |
| 66. | ஆங்கிலேயரின் சமுதாய வரலாறு—I | சி. ஈ. இராமச்சந்திரன் | 6 | 50 |
| 67. | ,, ,, II | சி. ஈ. இராமச்சந்திரன், இர. ஆலாலசுந்தரம் | 6 | 75 |
| 68. | ,, ,, III | ஆர். ஆலாலசுந்தரம் | 6 | 50 |
| 69. | இந்தியாவில் முகலாயரின் ஆட்சி—I | பா. மாணிக்கவேலு | 5 | 00 |
| 70. | ,, II | ஏ. உஸ்மான் ஷெரீப் | 6 | 00 |

**அரசியல்**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *71. | இந்திய அரசியலமைப்பு | வீ. கண்ணையா | 4 | 75 |
| 72. | அரசியலுக்கு ஓர் அறிமுகம் | டி. செல்லப்பா | 8 | 50 |
| 73. | தற்கால அரசியல் அமைப்புகள் | மோ. வள்ளுவன் கிளாரன்சு | 8 | 50 |
| 74. | பன்னாட்டு அரசியல்—I | திருமதி நூர்ஜஹான் பாவா | 16 | 00 |
| 75. | ,, II | ,, | 13 | 25 |
| 76. | பொதுத்துறை ஆட்சி இயல்—I | வீ. கண்ணையா | 9 | 00 |
| 77. | ,, ,, II | அ. ஜெகதீசன் | 7 | 25 |
| 78. | பொதுத்துறை ஆட்சியியலுக்கு ஓர் அறிமுகம்—I | வீ. கண்ணையா | 7 | 50 |
| 79. | ,, II | டி. செல்லப்பா | 7 | 50 |
| 80. | இந்திய அரசியலமைப்புத் திட்டம் | தி. வெ. குப்புசாமி, எஸ். சுப்பிரமணியன் | 9 | 25 |
| 81. | இந்திய அரசியலமைப்புமுறை வளர்ச்சி—I | வீ. கண்ணையா | 6 | 25 |
| 82. | ,, ,, II | வீ. கண்ணையா, கி. ர. அனுமந்தன் | 5 | 75 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 83. | இந்திய ஆட்சி அமைப்பு முறை வளர்ச்சி—III | கி. ர. அனுமந்தன் | | |
| *84. | மக்கள் ஆட்சி | க. சந்தானம் | 4 | 25 |
| 85. | 1919 முதல் சர்வதேச உறவுகளும் உலக அரசியலும் | என். ஜே. ராஜகோபால் | 7 | 75 |
| 86. | சமூக, அரசியல் கொள்கையின் அடிப்படைகள் | மோ. வள்ளுவன் கிளாரன்ஸ் | 7 | 00 |
| 87. | அரசியலமைப்புச் சட்ட ஆய்வுக்கு ஓர் அறிமுகம்—I | பா. சூரியநாராயணன் | 5 | 75 |
| 88. | ,, ,, II | பா. சூரியநாரயணன், கி. ர. அனுமந்தன் | 6 | 00 |
| 89. | ,, ,, III | கி. ர. அனுமந்தன் | 5 | 75 |

**உளவியல்**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 90. | குழந்தை உளவியல்—I | கி. ர. அப்புள்ளாச்சாரி | 8 | 00 |
| 91. | ,, II | ,, | 7 | 00 |
| 92. | உட்கவர் மனம் | சி. ந. வைத்தீஸ்வரன் | 7 | 00 |
| 93. | இளையோர் உளவியல்—I | தி. இரா. அரங்கராசன் | 12 | 00 |
| 94. | ,, II | ,, | 9 | 00 |
| 95. | சமூக உளவியல் | என். வேதமணிமானுவேல் | 9 | 25 |
| 96. | பிறழ்நிலை உளவியல் | அ பெசன்ட்கிரீப்பர்ராஜ் | 11 | 00 |
| 97. | பித்தரின் உள்ளம் | ,, | 3 | 00 |
| *98. | குமர உள்ளம் | டாக்டர் மு. அறம் | 6 | 25 |

* மூலநூல் (Original Book)

**தத்துவம்**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 99. | இந்து சமயத் தத்துவம் | ஞா. ராஜாபகதூர் | 5 | 50 |
| *100. | அறிவு ஆராய்ச்சி இயல் | ஆர். ராமானுஜாச்சாரி | 3 | 50 |
| *101. | மேலைநாட்டுத் தத்துவம் | ஆர். எஸ். தேசிகன் | 3 | 50 |
| 102. | அத்துவித தத்துவம் | கோ. மோ. காந்தி | 6 | 50 |
| 103. | ஆங்கிலேயப் பயன்வழிக் கொள்கையினர் | மோ. வள்ளுவன் கிளாரன்சு | 5 | 50 |
| 104. | இந்தியத் தத்துவம்—I | வ. அ. தேவசேனாபதி, பா. நா. சண்முகசுந்தரம் | 3 | 50 |
| 105. | ,, II | ,, | 6 | 00 |
| 106. | மெய்ப்பொருளியல் —ஓர் அறிமுகம்—I | சி. இராமலிங்கம் | 6 | 00 |

**அறவியல்**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 107. | அறவியல்—ஓர் அறிமுகம் | கோ. மோ. காந்தி | 8 | 50 |

**அளவையியல்**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 108. | அளவையியல்—தொடக்க நூல் | கி. ர. அப்புள்ளாச்சாரி | 2 | 50 |

**மானிடவியல்**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *109. | மானிடவியல் | ம. சு. கோபாலகிருஷ்ணன் | 4 | 75 |
| 110. | பண்பாட்டுக் கோலங்கள் | கி. பூ. சுப்பிரமணியம் | 5 | 50 |
| 111. | இந்தியாவில் குடியானவர் வாழ்க்கை | எஸ். இலட்சுமி | 3 | 50 |

**சமூகவியல்**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 112. | சமூகவியலின் அடிப்படைக் கோட்பாடுகள் | ஜே. நாராயணன் | 10 | 50 |

**புவியியல்**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 113. | ஆசியா—I | கொ. சேஷ. நரசிம்மன் | 9 | 50 |
| 114. | ,, II | ,, | 8 | 75 |
| 115. | ஐரோப்பாக் கண்டத்தின் புவியியல் | ஏ. எஸ். நாராயணன் | 8 | 50 |
| *116. | தென்கிழக்கு ஆசியா | ஜி. கிருஷ்ணமூர்த்தி | 8 | 50 |
| *117. | வட அமெரிக்கா | குமாரி இரா. அலமேலு | 8 | 25 |
| *118. | தென் அமெரிக்கா | எம். என். பத்மநாபன் | 9 | 00 |
| *119. | தென் கண்டங்கள்—ஆஸ்திரேலியா | திருமதி எச். நியூமன் | 4 | 00 |
| *120. | ,, —ஆஃப்ரிக்கா | எஸ். முத்துக்கிருஷ்ணக் கரையாளர் | 3 | 25 |
| *121. | புவிப்புறவியல்—II | நா. அனந்தபத்மநாபன் | 6 | 00 |
| *122. | செய்முறைப் புவியியல் | சு. ஜெயச்சந்திரன் | 9 | 00 |
| *123. | மக்கட்பரப்பியல் | வி. எஸ். அனந்தபத்மநாபன் | 6 | 25 |
| *124. | சமுத்திரவியல் | கோ. இராமசாமி | 6 | 50 |
| 125. | காலநிலை இயல்—I | கொ. சேஷ. நரசிம்மன் | 10 | 00 |
| 126. | ,, II | ,, | 5 | 00 |
| 127. | வளியியலுக்கு ஓர் அறிமுகம் | கோ. இராமசாமி | 11 | 00 |
| 128. | புவி அமைப்பு இயல் | சி. விஸ்வநாதன் | 4 | 75 |
| 129. | பௌதிகப் புவியியலும் புவியமைப்பியலும் | கோ. இராமசாமி | 6 | 00 |
| 130. | சிஷோமின் வாணிகப் புவியியல்—I | எஸ். மாணிக்கம் | 9 | 50 |
| 131. | ,, ,, II | எம். கார்த்திகேயன் | 12 | 00 |
| 132. | ,, ,, III | சி. எஸ். நரசிம்மன் | | |

*மூலநூல் (Original Book)

**புள்ளியியல்**

| | | | |
|---|---|---|---|
| *133. | புள்ளியியல்—அறிமுகம் | சு. வைத்தியநாதன் | 10 00 |
| *134. | புள்ளியியல் முறைகள்—I | கோ. சண்முகசுந்தரம் | 10 00 |
| *135. | ,, II | கே. ஆர். இராஜகோபாலன் | 14 00 |
| *136. | நம்மைச் சுற்றியுள்ள பேரண்டம் | தி. வி. லட்சுமிநரசிம்மன் | 6 50 |

**உயர்கணிதம்**

| | | | |
|---|---|---|---|
| *137. | ஆயத்தொலை வடிவகணிதம் | டி. கே மாணிக்கவாசகம் பிள்ளை | 12 50 |
| *138. | வகை நுண்கணிதம் | ,, | 8 00 |
| *139. | தொகை நுண்கணிதம் | தி. கோவிந்தராசன் | 9 00 |

**விலங்கியல்**

| | | | |
|---|---|---|---|
| *140. | விலங்கியல் | பெ. மா. அண்ணாமலை, இரா. முருகேசன் | 12 00 |

**பௌதிகவியல்**

| | | | |
|---|---|---|---|
| 141. | ஒளி நூல் | ச. சம்பத்து | 10 00 |

**விஞ்ஞானம்**

| | | | |
|---|---|---|---|
| *142. | வானவெளி வெற்றி | டாக்டர் எம். ஏ. தங்கராஜ் | 6 00 |
| *143. | ரேடியோ | ,, பி. திருஞானசம்பந்தம் | 4 75 |
| *144. | எக்ஸ்-கதிர்கள் | பெ. நா. அப்புசாமி, ஜே. பி. மாணிக்கம் | 4 50 |
| *145. | பாம்புகள் | பெ. மா. அண்ணாமலை | 3 50 |
| *146. | தாவரம்—வாழ்வும் வரலாறும் | டாக்டர் கு. சீனிவாசன் | 8 00 |
| *147. | கரும்பு | கு. பெரியசாமி | 4 00 |
| *148. | தாவரங்களின் வாழ்வியல் | எஸ். சுந்தரம் | 6 50 |

**மருத்துவம்**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *149. | நீரிழிவு—க்ஷயரோகம் | டாக்டர் ஜி. வேங்கடசாமி, டாக்டர் ஏ. கதிரேசன் | 2 | 50 |
| 150. | மகப்பேறும் மாதர் நோயும் | டாக்டர் (குமாரி) மணிமேகலை | 8 | 25 |
| *151. | பாக்டீரியா | சு. சுந்தரம் | 2 | 50 |
| *152. | புற்றுநோய் | அ. கதிரேசன் | 3 | 50 |
| 153. | உடலியங்கியல்—I | டாக்டர்கள் ஜி. வேங்கடசாமி, டி. சரோஜினி, எஸ். கே. துரைராஜ், ஆர். சேது. | 6 | 75 |
| 154. | ,, II | ,, | 5 | 50 |
| 155. | என்புருக்கிநோய் | டாக்டர் அ. கதிரேசன் | 7 | 25 |

**பொறியியல்**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 156. | நீங்களே உங்கள் வீட்டைக் கட்டலாம் | கே. வி. கிருஷ்ணராஜ், சி. ஆர். சுப்பிரமணியம், ஆர். இராமசாமி, கே. வேணுகோபால் | 8 | 50 |

**கூட்டுறவு**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 157. | உலகக் கூட்டுறவு இயக்கம் | அ. வேல்மணி | 5 | 50 |

**சட்டம்**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *158. | குற்றவியல் சட்டம் | எம். சண்முகசுப்ரமணியம் | 10 | 00 |

**பொது நூல்கள்**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 159. | மகாத்மாகாந்தி | சரஸ்வதி தங்கையன் | 3 | 20 |
| 160. | விவசாயப்புரட்சி | வி. கார்த்திகேயன் | 8 | 00 |

* மூலநூல் (Original Book)

**பொது நூல்கள் —(தொடர்ச்சி)**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *161. | சேமக் கை நூல் | ஆ. சுப்பிரமணியம் | 2 | 50 |
| *162. | முற்காலச் சோழர் கலையும் சிற்பமும் | எஸ். ஆர். பாலசுப்பிரமணியம் | 9 | 00 |
| *163. | உணவும் ஊட்டமும் | தி. வேங்கிடகிருஷ்ணய்யங்கார் | 4 | 50 |

**புகுமுக வகுப்புகளுக்குரியவை (P.U.C.)**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *164. | உலக வரலாறு | டி. ஆர் இராமச்சந்திரன் | 4 | 50 |
| *165. | பொருளாதாரம் | ஜி. சிதம்பரம் | 2 | 75 |
| *166. | வணிகவியலுக்கு ஓர் அறிமுகம்—I | கு. ஆளுடையபிள்ளை | 2 | 50 |
| *167. | ,, ,, II | ,, | 2 | 25 |
| *168. | பௌதிகம் | டாக்டர் பி. திருஞானசம்பந்தம், ஆர். நாகராஜன் | 7 | 50 |
| *169. | புகுமுக பௌதிகம் | டாக்டர் எம். ஏ. தங்கராஜ் | 5 | 75 |
| *170. | புகுமுக வகுப்புக் கணிதம் —I | கே. ராஜகோபாலன் | 7 | 00 |
| *171. | ,, II | ,, | 3 | 00 |
| *172. | புகுமுக வகுப்புக் கணித நூல்—I | டி.கோவிந்தராஜன், முத்துசாமி | 7 | 00 |
| *173 | ,, II | ,, ,, | 4 | 50 |
| *174. | கணிதம்—ஓர் அறிமுகம்—I | ஆர். மகாதேவன் | 4 | 75 |
| *175. | ,, II | ,, | 3 | 25 |
| *176. | வேதியியல் | பி. டி. முனியப்பா, ஆர். முத்துலட்சுமி | 7 | 00 |
| *177. | புகுமுக வேதியியல் | சி. ஏ. பத்மநாபன் | 5 | 50 |
| *178. | விலங்கியல் | எஸ். ஆப்ரகாம் | 4 | 00 |
| *179. | புகுமுக விலங்கியல் | பெ. மா. அண்ணாமலை | 7 | 25 |
| *180. | புகுமுக வகுப்புத் தாவரவியல் | எஸ். சுந்தரம் | 4 | 50 |

*மூலநூல் (Original Book)